

Акционерное общество «НПО Стеклопластик»

На правах рукописи



**Демина Наталья Михайловна**

**НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К МОДИФИКАЦИИ  
ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛЯННЫХ И БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ  
АРМИРОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ**

Специальность 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных  
полимеров и композитов

Диссертация  
на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Научный консультант  
доктор технических наук, профессор  
Разумеев Константин Эдуардович

Москва - 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И НОВЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ОБЛАСТИ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛЯННЫХ И БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ АРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	15
1.1 Основные составляющие полимерных композиционных материалов: полимерные связующие и армирующие волокна.....	15
1.2. Межфазный слой на границе раздела связующее – армирующий волокнистый материал и его роль при получении полимерных композитов.....	45
1.3. Теоретические основы и современные подходы к выбору основных компонентов силановых замасливателей .....	61
1.4 Анализ водных дисперсий эпоксидных смол применяемых в составах замасливателей для обработки стеклянных волокон.....	83
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	139
2.1. Объекты исследований.....	139
2.2. Методы исследований.....	147
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН ТИПА Е ЗАМАСЛИВАЮЩИМИ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ ЭПОКСИДНЫХ ДИСПЕРСИЙ.....	156
3.1 Анализ сырьевого рынка поверхностно–активных веществ и смачивателей для обработки стеклянных алюмоборосиликатных волокон типа Е.....	156
3.2 Исследование влияния смачивателей на пропитку эпоксидангидридным связующим алюмоборосиликатных волокон типа Е.....	159
3.3 Исследование влияния функциональности алкоксисиланов на пропитку стеклянных волокон типа Е, обработанных замасливающими композициями, с добавлением перспективных силанов.....	168
3.4 Изучение совместного влияния смачивателей и силанов на процесс пропитки алюмоборосиликатных волокон типа Е эпоксидангидридным связующим...	176
3.5 Исследование влияния одновременной модификации эпоксидангидридного связующего и поверхности алюмоборосиликатных волокон типа Е на интенсификацию процесса пропитки эпоксидным связующим.....	178
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТЕКЛЯННЫХ ТИПА ВМП И БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН ЗАМАСЛИВАЮЩИМИ КОМПОЗИЦИЯМИ	

НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ ЭПОКСИДНЫХ ДИСПЕРСИЙ.....	182
4.1 Сравнительный анализ процессов пропитки эпоксидными связующими высокопрочных стеклянных типа ВМП и базальтовых волокон, необработанных и обработанных коммерческими эпоксидными дисперсиями.....	182
4.2 Анализ сырьевого рынка поверхностно–активных веществ и смачивателей Российских производителей для обработки поверхности волокон из стекла ВМП и базальта.....	188
4.3.Исследование влияния смачивателей как составляющего элемента замасливателя 4с на пропитку высокопрочных стеклянных волокон типа ВМП и армирующих волокон из базальта.....	201
4.4.Получение микростеклопластиков и микробазальтопластиков, содержащих модифицированные волокна, анализ пропитываемости волокон и прочностных свойств микропластиков на их основе.....	212
4.5 Применение силанов в качестве промоторов пропитки волокон из стекла ВМП и базальта. Сравнительный анализ влияния замасливающих композиций усовершенствованного состава на процесс пропитки волокон из стекла ВМП и базальта эпоксидным связующим.....	219
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА НОВЫХ ВОДНЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЭМУЛЬГАТОРОВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ АРМИРУЮЩИХ ВОЛОКОН .....	239
5.1. Анализ Российского рынка производителей эмульгаторов для диспергирования эпоксидно-диановых смол в воде.....	239
5.2 Разработка стабильных водных дисперсий эпоксидно-диановых смол с использованием различных эмульгаторов.....	248
5.2.1. Исследование оксиэтилированных алкилфенолов в качестве эмульгаторов эпоксидной смолы ЭД-20 для получения стабильных водных дисперсий.....	248
5.2.2. Исследование амино- и амидосодержащих соединений в качестве эмульгаторов эпоксидной смолы ЭД-20 для получения стабильных водных дисперсий..	259
5.2.3.Исследование сополимеров окиси этилена и окиси пропилена в качестве эмульгаторов эпоксидной смолы ЭД-20 для получения стабильных водных дисперсий...	261
ГЛАВА 6 ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И АПРОБАЦИЯ ВОДНЫХ ЭПОКСИДНЫХ ДИСПЕРСИЙ КАК ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕЙ ОСНОВЫ ДЛЯ ЗАМАСЛИВАЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ.....	274
6.1 Исследование разработанных водных эпоксидных дисперсий с помощью	

спектральных методов анализа.....	274
6.2 Определение дисперсионного распределения частиц и поверхностного натяжения разработанных водных эпоксидных дисперсий.....	286
6.3 Анализ совместимости разработанных дисперсий с текстильно-вспомогательными компонентами и аппретирующими соединениями для обработки армирующих волокон в процессе промышленной апробации и определение показателей свойств полученных материалов.....	292
ВЫВОДЫ.....	304
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	306
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	307
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	334

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из стратегических критериев развития экономики страны, определяющим уровень ее инноватики и конкурентоспособности, является производство полимерных композиционных материалов (ПКМ), которые находят широкое применение в авиационном-, машино-, судо-, автомобиле-, приборостроении и других отраслях.

Ведущее место среди высокомолекулярных связующих для создания полимерных композитов занимают эпоксидные, обладающие технологичностью, высокими показателями эксплуатационных свойств, а также способностью к переработке новейшими высокоавтоматизированными методами, такими как пропитка под давлением (Resin Transfer Molding, RTM), вакуумная инфузия (Vacuum Infusion – VARTM), пропитка пленочным связующим (Resin Film Infusion – RFI), пултрузия (Pulltrough) и др.

Перечисленные способы переработки характеризуются не только высокой производительностью, но и экологической безопасностью, простотой реализации и невысокой стоимостью процесса пропитки. Помимо этого они позволяют получать крупногабаритные формы и детали за один технологический цикл.

За рубежом данные технологии создания ПКМ нашли широкое применение для изготовления изделий судостроения, ветроэнергетики, железнодорожного транспорта и др. В РФ использование этих технологий также получает все большее распространение.

Все вышесказанное, с одной стороны, предопределяет инновационное развитие отрасли производства стеклопластиков, а с другой выдвигает новые требования к полимерным связующим и армирующим волокнам, которые должны не только обеспечить высокий уровень эксплуатационных характеристик готовым изделиям, но и соответствовать по техническим требованиям, в том числе, реокинетике, новым высокоскоростным способам переработки.

Наиболее распространенным армирующим материалом для эпоксидного связующего являются стеклянные волокна, объем выпуска которых в 2022 году превысил 6,5 миллионов тонн. Наибольший практический интерес для создания стеклопластиков с высокими показателями эксплуатационных свойств представляют стеклянные волокна алюмоборосиликатные типа E (electrical), S типа (strength обладающие высокими показателями прочности при растяжении и модуля упругости; высокопрочные волокна, полученные на основе систем  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  и  $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ , а также волокна из базальтовых пород, которые по своим физико – механическим характеристикам в значительной степени приближены к стеклянным. В России высокопрочные высокомодульные волокна под торговыми названиями ВПМ выпускает АО «НПО Стеклопластик», один из лидеров в области производства ПКМ.

Сочетание в ПКМ крайне разнородных материалов – органического связующего и неорганических армирующих волокон является сложной научно-практической задачей, от решения которой зависит состояние межфазного слоя на границе раздела полимер–армирующий наполнитель, который во многом предопределяет условия переработки, структуру, свойства и области применения готового изделия. На формирование и состояние межфазной границы раздела оказывают влияние физико-химическая и термомеханическая совместимость связующего и армирующего волокнистого материала. Первая определяет химическое сродство, число и прочность физических и химических связей, возникающих при взаимодействии матрицы с поверхностью волокна, оказывает влияние на формирование структуры, изменение состава и свойств матрицы и волокон в пограничных слоях за счет взаимной диффузии, избирательной сорбции, каталитического влияния на процессы отверждения связующего. Вторая обеспечивает возможность совместной переработки и эффективность эксплуатации, в том числе, в разных климатических условиях.

Одним из эффективных приемов обеспечения прогнозируемого взаимодействия между эпоксидным связующим и армирующими наполнителями, является направленная поверхностная модификация последних замасливающими композициями, состоящими из пленкообразователя, аппрета, эмульгаторов и других вспомогательных добавок.

Замасливатель наносится на поверхность волокон сразу после вытягивания их из массы расплава стекла. При всей значимости замасливателя для обеспечения адгезии между полимерным связующим и армирующим волокно, его количество на волокне, как правило, не велико и составляет порядка 0.5% - 2.5 % масс.

В качестве аппретов, входящих в состав замасливающих композиций используют кремнийорганические соединения - силаны, применение которых также способствует увеличению смачиваемости стекловолокна связующим, улучшению адгезионного взаимодействия между армирующим наполнителем и связующим материалом, что существенно влияет на прочность стеклопластиков и сохранение ее при воздействии климатических факторов.

Таким образом, между поверхностью волокон и полимерной матрицей имеет место достаточно сложное многокомпонентное взаимодействие с образованием комбинированных связей «поверхность стекла – замасливатель – аппрет – связующее».

В зависимости от назначения армирующего материала в Российской Федерации разработаны и внедрены в производство серийные замасливатели, на основе алифатических эпоксидных смол (АО «НПО Стеклопластик»). Однако, практически все они содержат ряд компонентов, выпуск которых отечественной промышленностью на настоящий момент

прекращен, а закупка импортных аналогов в силу современной ситуации затруднена или вовсе не возможна.

Последний фактор, в совокупности с промышленным освоением скоростного оборудования и новых технологий для формования стеклопластиков, требуют разработки новых высокоэффективных замасливателей, пленкообразователей и поиска оптимальных вариантов их сочетания с аппретатами для модификации волокнистых армирующих материалов и получения полимерных композитов, не уступающих по комплексу свойств отечественным и зарубежным аналогам.

**Степень разработанности темы.** В АО« НПО Стеклопластик» с начала 60-х годов прошлого века в лаборатории поверхностной химической обработки непрерывных волокон проводятся работы по проблематике диссертационной работы. Весомый научный и практический вклад в разработку замасливателей и создание технической базы для их производства внесли Асланова М.С., Ходаковский М.Д., Войцехович Н.Я., Прохорова М.И. и другие сотрудники. Из зарубежных представителей, следует отметить работы Джима Томаса и сотрудников Университета Стратклайда (Великобритания), труды которых обобщены в книге «Замасливатели для стеклянных волокон. Обзор научной литературы». (2012 г, под редакцией Д. Томаса). Автор констатирует, что в мировой научно–технической литературе публикации по замасливающим композициям для стеклянных волокон, в подавляющем большинстве, представляют собой патенты на изобретения и сводятся к их простому перечислению.

**Цель работы** – разработка научных основ и технологических подходов к модификации поверхности стеклянных и базальтовых волокон, используемых в качестве армирующих материалов при создании эпоксидных композитов.

Для достижения поставленной цели в работе **сформулированы и решены следующие задачи:**

- проведен анализ традиционных технологий получения композитов на основе эпоксидного связующего и армирующих наполнителей и определена роль и основной вклад замасливателей и ингредиентов композиции в структуру и свойства стеклопластиков;
- теоретически обоснована возможность применения в качестве замасливателей для модификации стеклянных и базальтовых волокон водно-дисперсионных эпоксидных систем;
- проведен анализ сырьевой базы российских и мировых производителей поверхностно-активных веществ и осуществлен обоснованный выбор эмульгирующих, смачивающих, аппретирующих веществ для получения стабильных водных дисперсий эпоксидно–диановых смол и замасливателей на их основе;

– установлено влияние поверхностно–активных веществ на коллоидно–химические свойства эпоксидных водных дисперсий, а также пропитку обработанных ими волокнистых материалов полимерными связующими на основе эпоксидно–диановой смолы ЭД-20 с различными отверждающими системами;

– разработаны рецептурно–технологические параметры и способы обработки поверхности волокон замасливающими составами, содержащими пленкообразователь на основе эпоксидных водных дисперсий, кремнийорганические аппреты и вспомогательные вещества, позволяющие интенсифицировать процесс эпоксидной пропитки и сформировать на поверхности непрерывных стеклянных и базальтовых волокон покрытия, обеспечивающие высокие показатели механических свойств композитам;

– предложены новые подходы к получению водных эпоксидных дисперсий с пониженным содержанием эмульгаторов для их применения в технологиях производства армирующих материалов нового поколения;

– дана оценка технического уровня предлагаемых способов модификации поверхности волокон и определены рациональные области применения разработанных инновационных составов для производства армирующих волокнистых материалов.

#### **Научная новизна работы:**

- предложен и реализован научно–обоснованный подход к модификации поверхности стеклянных и базальтовых волокон новыми замасливателями на основе водных дисперсий эпоксидных смол, с целью интенсификации процессов их последующей пропитки эпоксидными связующими для реализации высокопроизводительных технологий производства полимерных композиционных материалов с высокими показателями деформационно–прочностных свойств;
- с учетом совокупности научно–технических требований к разработке водно–дисперсионных систем, на основе смолы ЭД–20, путем ее прямого эмульгирования в воде с помощью блок–сополимера окиси этилена и окиси пропилена «сшитого» толуилنديзоцианатом получена водная дисперсия ЭДСВ-95 как основа замасливателя 4с для модификации стеклянных и базальтовых волокон, предназначенных для армирования эпоксидных связующих;
- установлено, что сополимер окиси этилена (а) и окиси пропилена (b) (80:20) построения а - в – в – а, средней молекулярной массы  $20 \times 10^3$ , полученный «сшивкой» толуилنديзоцианатом из двух сополимеров, в концентрации применения выше 20% масс позволяет получать эффективные по технологии замасливания волокон водные дисперсии смолы ЭД-20 и обеспечивает практически безотходную текстильную переработку обработанных волокон в стеклоткани конструкционного назначения, самый трудоемкий и



ответственный ассортимент армирующих материалов для эпоксидных ПКМ;

- выявлены типы смачивателей, их эффективные концентрационные пределы использования, установлена связь химического строения, структуры со смачивающей способностью, а также коллоидной устойчивостью водных дисперсий. Предложены количественные соотношения замасливатель 4с+ПАВ, обеспечивающие интенсификацию пропитки модифицированных стеклянных типа Е и типа ВМП и базальтовых волокон эпоксидным связующим;
- впервые предложено сочетание в композиции для обработки стеклянных волокон замасливателя 4с и полифункционального N(β-аминоэтилдивинилбензил)-γ-аминопропилвинилбензилтриметоксисилана и смачивателя на основе синергетической смеси алкилэтоксиглированных жирных спиртов, обеспечивающее эффективность пропитки эпоксидангидридным связующим обработанных волокон типа Е;
- впервые предложено сочетание в композиции для обработки стеклянных волокон замасливателя 4с и полифункционального силилированного полиамидного силана, обеспечивающее эффективность пропитки и достижение высоких показателей прочностных свойств стеклопластиков на основе волокон типа ВМП;
- исходя из кинетических зависимостей процесса пропитки стеклянных и базальтовых волокон, с применением модельных систем (образцов микропластиков), содержащих модифицированные волокна, установлена взаимосвязь между показателями их прочности и составом модифицирующих замасливающих композиций, позволяющая прогнозировать показатели физико-механических свойств стекло- и базальтопластиков;
- впервые с применением высокоскоростных технологических приемов эмульгирования смолы ЭД-20, получены новые водные эпоксидные дисперсии, как основы для замасливателей нового поколения с оптимизированным составом и пониженным содержанием ПАВ.

**Теоретическая значимость работы** заключается в расширении современных представлений о возможности направленного регулирования процесса модификации поверхности стеклянных и базальтовых волокон путем изменения химического состава замасливателей и аппретов для интенсификации процесса их пропитки эпоксидными связующими с необходимыми реокинетическими характеристиками и получения стеклопластиков и базальтопластиков с заранее прогнозируемыми показателями деформационно-прочностных свойств.

**Практическая значимость работы:**

Научные и технологические подходы к модификации поверхности алюмоборосиликатных типа Е, высокопрочных высокомодульных типа ВМП и базальтовых

волокон для армирования эпоксидных связующих, а также разработанные составы, рецепты, технологические параметры их получения и применения внедрены на предприятиях по производству армирующих волокнистых материалов для современных эпоксидных стеклопластиков ответственного назначения.

На основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 разработана экологически безопасная водная дисперсия ЭДСВ-95, отвечающая всем технологическим требованиям для пленкообразователей в составах для химической обработки стеклянных волокон. Для выпуска дисперсии ЭДСВ-95 в АО «НПО Стеклопластик» создан и действует производственный участок мощностью 300 тонн в год.

На основе водной эпоксидной дисперсии ЭДСВ-95 разработаны технологические регламенты для промышленного производства линейки замасливателей типа 4с, которые широко применяются: в АО «НПО Стеклопластик» для производства материалов на основе стекловолокон типа ВМП; в ОАО «Полоцк – Стекловолокно» (Беларусь) для производства волокнистых материалов из стекла типа Е; в ООО «Каменный век» для производства непрерывных базальтовых волокон.

Научно-обоснованные технические решения, изложенные в диссертационной работе, защищены 15 патентами РФ и патентом Республики Беларусь.

**На защиту выносятся:**

- представления о влиянии водно – дисперсионного эпоксидного замасливателя на процесс пропитки стеклянных и базальтовых волокон эпоксидными связующими на основе смолы ЭД-20;
- теоретическое обоснование и технологические подходы к получению водных дисперсий смолы ЭД-20 и составов замасливателей на их основе, обеспечивающих эффективную пропитку стеклянных и базальтовых волокон эпоксидными связующими с различными отверждающими системами;
- положения о направленном регулировании и интенсификации процесса пропитки волокнистых материалов полимерными связующими путем дополнительного введения в состав замасливателя неионогенных поверхностно–активных соединений на основе производных оксиэтилированных соединений и кремнийорганических продуктов при условии сохранения требуемой коллоидной структуры водной композиции при ее подготовке и применении, в том числе при высокотехнологичной переработке волокнистых материалов на скоростном оборудовании флрмования композитов;
- обоснование эффективности введения в составы замасливателей полифункциональных триалкоксисиланов, как модификаторов поверхностных свойств волокон и межфазных агентов сцепления с функциональными группами полимерного связующего;

– рекомендации по реализации и внедрению научных и практических результатов работы в производство.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Степень достоверности результатов проведённых исследований определяется использованием современных взаимодополняющих химических и физико-химических методов исследования с использованием оригинальных лабораторных стендов и методик, в том числе, метод «Определения пропитываемости волокнистых армирующих материалов полимерными композициями по высоте капиллярного поднятия» (аналог методики «wet-pull-out»), ИК-спектроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия, Масс– спектрометрия и др. Основные положения и результаты научных исследований диссертационной работы представлены на 21 Международных и Всероссийских научно-технических конференциях, в том числе: Московской международной конференции по композитам АН СССР Москва 1990 г; Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры – 97» Казань 1997, «Олигомеры VII» Пермь 2000 и «Олигомеры 2002» Черноголовка 2002; VIII и IX международной научно-практической конференции «Композитные материалы: производство, применение, тенденции рынка» Москва 2014, 2015; 18th IUPAC International Symposium on Macromolecular-Metal Complexes (MMC-18) Moscow 2019; II Международном форуме по композитам «Ключевые тренды в композитах: наука и технологии» Москва 2019; конференции «Перспективные материалы» Международного военно-технического форума «Армия-2020»; Международных конференциях «COMPOSITES CIS»: «Композиты СНГ - 2017», «Композиты СНГ- 2018» Сочи Россия, «Композиты СНГ-2019» Баку Азербайджан, «Композиты СНГ-2021» Кишинев Молдова; круглом столе «Текстильные керамические материалы. Разработка, производство и применение» РГУ им. Косыгина Москва 2022 и др.

**Структура и объем работы.** Основное содержание работы изложено на 341 страницах машинописного текста и включает: введение, 6 глав, содержащих 162 рисунка, 94 таблицы, 330 источников цитируемой научно-технической литературы и патентов.

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту.

**В Главе 1** приведены результаты анализа научной литературы и патентов (более 250 научно-технических источников) по вопросам современного состояния мировых исследований в области модификации армирующих стекло- и базальтоволоконных материалов для создания высокопрочных полимерных композиционных материалов.

**В Главе 2** приведено описание методологии и методов исследования.

В качестве основы полимерного связующего для получения стеклопластиков и основного полимера для получения пленкообразующего в составе замасливателя использовали смолу ЭД-20 (ГОСТ 10587-84, Россия).

В качестве отвердителей применяли триэтаноламинотитанат (ТЭАТ-1), изометилтетрагидрофталевый ангидрид (i-МТГФА), модифицированный изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ХТ-152) и полиэтиленполиамин (ПЭПА).

В качестве армирующих волокон применяли стеклянные волокна типа Е, а также произведенные на их основе армирующие материалы – стеклоткань марки 7628/12-71-ТО из алюмоборосиликатного стекла типа Е специально изготовленную на ОАО «Полоцк-Стекловолокно» (Республика Беларусь).

Волокна ВПМ применяли в виде нитей марки ВМПС 10-40 и ВМПС 10-80 (диаметр волокна 10 мкм, 40 или 80 текс (масса 1000м нити в граммах)) и волокна из базальтового щебня в виде нитей БН 13-80 (диаметр волокна 13мкм, 80 текс) выработанных специально в АО «НПО Стеклопластик» на воде.

В качестве замасливателя применяли, разработанный в работе замасливатель 4с на основе водной эпоксидной дисперсии ЭДСВ-95, а также его модифицированные составы.

В качестве смачивателей для стекловолокон и волокон из базальта использовали силиконовые олигомеры и полимеры, сополимеры с кислотными группами, полиалкиленоксиды, и алкоксилированные жирные спирты, а также катионактивные и неионогенные ПАВ (всего 26 соединений).

В качестве эмульгаторов для получения водных дисперсий применяли сополимеры окиси этилена (80%) и окиси пропилена (20 %) с молекулярной массой более 6800, оксиэтилированные алкилфенолы, амидоамины и другие аминоксодержащие соединения, а также оксиэтилированные масла.

В качестве аппретов использовали силаны с функциональными группами:  $\gamma$ -амино-,  $\gamma$ -глицидокси-,  $\gamma$ -метакрилокси-, а также нового поколения полифункциональные силаны ведущих мировых производителей, таких как Momentive Specialty Chemicals (США) и Dynasylan фирмы Evonik Industries AG (Германия), Dow Corning (США).

Для приготовления модифицирующих составов замасливателей и композиций на их основе использовали лабораторные перемешивающие устройства различного типа со скоростью вращения насадок от 40 до 20000 об/мин.

Волокнистые материалы обрабатывали методом пропитки с последующим высушиванием и/или термообработкой с целью формирования покрытия на непрерывных армирующих волокнах.

Для изготовления модельных образцов, микростеклопластиков и микробазальтопластиков, использовали лабораторные установки пултрузионного типа АО «НПО Стеклопластик» и ООО «Каменный век», выполненные в соответствии со стандартом ASTM D 2343.M.

В работе были использованы как оригинальные, так и стандартные методы исследования.

Оценку эффективности пропитки проводили методом капиллярного подъема жидкости по методике АО «НПО Стеклопластик» №16-97 «Определение пропитываемости волокнистых армирующих материалов полимерными композициями по высоте капиллярного поднятия» (аналог методики «wet-pull-out»).

Химический состав армирующих волокон, физико-механические испытания волокнистых стеклянных и базальтовых материалов, а также микропластиков на их основе проводили на аттестованном оборудовании сертификационного центра на стекловолокно и стеклопластики ИЦ «Питон» АО «НПО Стеклопластик», аккредитованного Госстандартом России в 1991 г.

Определение температур фазовых переходов осуществляли на дифференциально-сканирующем калориметре марки DSC 204 F1 Phoenix.

ИК-спектры регистрировали на приборах «Nicolet iS10» и «Nicolet IR 200», используя метод МНПВО, с помощью приставки Multi-reflection NATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для разных диапазонов длин волн.

Масс-спектры снимали с использованием масс-спектрометра MALDI-ToF серии FLEX производства Bruker с ионизацией однозарядными ионами M<sup>+</sup>, M+23(Na), M+39(K).

Размер частиц измеряли методом динамического светорассеяния на приборе Malvern Zetasizer модели Nano -S90 ISO 13321.

Поверхностное натяжение водных эпоксидных дисперсий определяли методом Дю-Нуи на динамометре LD Didactic GMBH и тензиометре К 20.

**В Главе 3** диссертации приведены результаты разработки водной эпоксидной дисперсии на основе смолы ЭД-20 марки ЭДВС -95, описан эмульгатор, представляющий собой блок сополимер окиси этилена и окиси пропилена «сшитый» из двух сополимеров молекулярной массы 10000 толуилендиизоцианатом. На основе дисперсии ЭДСВ-95 и аминсилана разработан замасливатель 4с. Рассмотрены варианты дополнительного введения в замасливатель 4с неионогенных ПАВ (смачивателей), влияющих на эффективность пропитки эпоксигидридным связующим армирующих волокон из алюмоборосиликатного стекла типа Е. Осуществлен выбор эффективных для пропитки

смачивателей и аппретов, проанализирован симбиоз их действия с замасливателем 4с при применении для модификации поверхности стеклянных волокон типа Е .

**В Главе 4** описаны рецептурно-технологические подходы к модификации поверхности ВМП и базальтовых волокон. Рассмотрено сочетание в замасливающей композиции 4с дополнительно смачивателей, борной кислоты и борсодержащих соединений и аппретов, в том числе полифункционального силилированного полиамидного силана, обеспечивающего эффективность пропитки и достижение высоких показателей прочностных свойств стеклопластиков.

**Глава 5** диссертации посвящена разработке новых типов эпоксидных пленкообразователей с применением высокоскоростного оборудования для эмульгирования, позволяющего получать стабильные водные дисперсии при снижении содержания в них ПАВ. Получены новые водные эпоксидные дисперсии, как основы для замасливателей следующего поколения с оптимизированным составом и пониженным содержанием эмульгатора.

**Глава 6** посвящена изучению физико-химических свойств новых водных эпоксидных дисперсий как основы замасливателей для обработки армирующих волокнистых материалов. Показана эффективность их применения в производственных условиях

**Публикации.** Основные результаты представлены в 94 научных публикациях, из них 26 опубликовано в изданиях, входящих в перечень ВАК Минобрнауки, а также в базы Scopus и Web of Science – 15 (15- ORCID, 15 – Scopus, 11 –Web of Science, 15 статьи - с цитированием из внешних систем), в 15 патентах РФ и 1 патенте Республики Беларусь, 22 тезисах докладов на 21 Международных и Всероссийских научно-технических конференциях и семинарах.

**Личный вклад автора** состоял в постановке цели работы, разработке методологии и организации экспериментальных исследований, обобщении результатов экспериментов, опытных, опытно–промышленных апробаций, внедрения разработанных замасливателей и аппретирующих композиций в промышленное производство.

## **ГЛАВА 1. Теоретические основы и новые тенденции в области модификации поверхности стеклянных и базальтовых волокон для армирования полимерных композиционных материалов**

### **1.1 Основные составляющие полимерных композиционных материалов: полимерные связующие и армирующие волокна**

Конструкционные полимерные композитные материалы состоят из двух и более химически разнородных структурных элементов, образующих единое целое. В большинстве случаев композиция состоит из матрицы полимера и распределенного в ней армирующего материала, который обычно более жесткий, чем матрица [1].

Природа является одним из главных создателей композитных материалов. Древесина, которой человек пользуется с древних времен, относится к материалам органического происхождения. Основная составляющая древесины – целлюлоза – по сути, является волокнистым наполнителем. Её в зависимости от породы древесины от 40 до 60%. Вторым компонентом древесины является лигнин, который выполняет роль связующего и составляет от 20 до 28% древесной структуры. Третий компонент – гемицеллюлоза – от 20 до 30%. Целлюлоза представляет собой полимер  $\beta$ -D-глюкозы с тремя свободными гидроксильными группами. Межмолекулярные водородные связи целлюлозы взаимодействуют с лигнином, что в итоге обеспечивает высокие эксплуатационные свойства древесины [2].

В структуре дерева существуют заметные усложнения. Первое отличие связано с наличием годовых слоев. Каждый слой состоит из двух частей – поздней и ранней древесины, образуемой в разные времена года, которые отличаются между собой и по структуре, и по механическим характеристикам. Другое отличие состоит в постоянном изменении пористости. Размерность пор изменяется в очень широких диапазонах – от 1 нм до нескольких мкм. В порах древесины скапливается влага.

Также дерево содержит значительное количество смолы. Именно смола обеспечивает устойчивость древесины к поражению бактериями.

Природа на протяжении миллионов лет создавала лесные насаждения, представляющие собой первые «полимерные композитные материалы» с высокими удельными характеристиками. Древесина стала популярным материалом для создания конструкций.

Перья птиц прочнее и существенно легче, чем современные техногенные материалы, а по своим значениям удельной прочности и длительной стойкости к знакопеременным нагрузкам материал птичьего пера может конкурировать с современными алюминий-магниевыми сплавами.

Многие природные материалы входят в состав конструкций, обладающих уникальными эксплуатационными характеристиками, и являются градиентными в большей степени, чем любые искусственные созданные человеком. Данные конструкции можно отнести к интеллектуальным композитам, поскольку сами материалы являются сенсорами своих свойств и по мере их изменения производится модификация природного материала в соответствии с изменяющимися внешними условиями.

Наиболее распространенной в природе является многослойная структура, где попеременно сочетаются слои мягких и твердых материалов. Основную нагрузку несут твердые материалы, назначение мягких – передавать нагрузку при поперечных деформациях и не допускать накопления энергии в этом месте. Таким образом, задача минералов – обеспечить структурную стабильность и жесткость, а задача матрицы – поглощать и рассеивать как можно большее количество энергии.

Материалы, из которых созданы кости, представляют собой минерал и протеин, при этом кости обладают существенно большей прочностью, чем минералы, особенно к действию знакопеременных нагрузок.

Эволюция природных процессов происходила на протяжении многих тысяч лет. Этот долгий процесс оптимизации являлся ни чем иным как процессом создания в естественных природных условиях конструкционных композиционных материалов [2].

Современные конструкционные материалы должны обладать высокими эксплуатационными свойствами и иметь высокие удельную прочность и жесткость, высокие динамическую прочность, стойкость к влиянию агрессивных химических сред, излучений и так далее. Важно сохранение функциональных возможностей, как при низких, так и при высоких эксплуатационных температурах.

Разработка научных основ создания конструкционного композита начинается с выбора исходных компонентов и их оптимального соединения в армированную монолитную систему с заданными характеристиками. Решение этой задачи осуществляется с использованием физики и механики полимеров, физикохимии, квантовой механики, теории упругости и пластичности и так далее.

Основным несущим элементом в композите является армирующий материал. Роль связующего двояка. Оно обеспечивает передачу усилий от непосредственно нагруженных элементов к ненагруженным, то есть способствует превращению пучка несвязанных между собой элементов наполнителя в единую монолитную систему с заданными свойствами. Вторая функция – препятствие потере устойчивости волокон при длительной эксплуатации.

Значительное место среди конструкционных полимерных композиционных материалов сегодня занимают стеклопластики, представляющие собой композит на основе



армирующих волокон из стекол различного типа и полимерных связующих. На долю стеклопластиков приходится около 90% волокнистых композитов, производимых в мире.

Стеклопластиковые композиты имеют сходство с пластиками по коррозионной стойкости, диэлектрическим свойствам, вязкости разрушения, низкой плотности. В тоже время они обладают жесткостью и прочностью материалов, использование которых в качестве армирующих дает возможность существенно понизить стоимость изготовления композитов. Некоторые свойства рассматриваемых композитов значительно превосходят суммарные показатели свойств входящих в них компонентов. Так, например, энергия разрушения стекла составляет  $\sim 0.00068$  кгс/мм, типичного пластика  $\sim 0,021$  кгс/мм, а композита на основе этих компонентов  $\sim 17$  кгс/мм [3].

Стеклопластики широко используются в машиностроении, авиационной и космической технике, строительстве, химическом машиностроении, сельском хозяйстве, электроизоляционные материалы в радиоэлектронике, приборостроении, электротехнике.

Стеклопластики обладают прочностью, жесткостью, коррозионной и теплостойкостью, хорошими диэлектрическими и акустическими свойствами [3].

Прогресс в создании конструкционных композитов невозможен без армирующих материалов, обладающих повышенными упруго-прочностными свойствами и стойкостью к действию различных эксплуатационных факторов [4].

В мире большое внимание уделяется разработке высокопрочных и высокомодульных стеклянных волокон для создания на их основе прочных при растяжении и сжатии композитов. Высокие уровни прочности достигнуты у волокон из плавленого кварца и стеклянных волокон магнийалюмосиликатного состава [3,5]. С увеличением содержания в стекле оксидов кремния и алюминия повышается прочность стеклянных волокон.

Были проведены исследования магнийалюмосиликатных и кварцевых волокон в условиях, исключающих адсорбционное воздействие влаги [4,6]. Под воздействием влаги происходит наибольшее понижение поверхностной энергии и высокий рост образования трещин. Исследования показали, что кварцевые волокна, прочность которых определяется в основном поверхностными дефектами, связанными в свою очередь с высоким напряжением волокна при формовании и абразивном изнашивании при намотке, имеет наивысшие прочностные показатели (табл. 1.1).

Таблица 1.1 Прочность стекловолокон ( $10^7$  Па) [6].

Стекловолокно (диаметр 10 мкм)	$\sigma_{\text{ср}}$ (на воздухе)	В жидком азоте	
		$\sigma_{\text{ср}}$	$\sigma_{\text{max}}$
Кварцевое	600	700	1800
Магнийалюмосиликатное	500	560	1100
Алюмоборсиликатное	350	450	800

В случае волокон из магнийалюмосиликатного стекла определена незначительная разница в прочности, измеренной на воздухе и в жидком азоте. Также была изучена зависимость их прочности от толщины травленного слоя (табл. 1.2). Полученные данные свидетельствуют о том, что прочность тугоплавких склонов к кристаллизации магнийалюмосиликатных волокон определяется в основном внутренними дефектами.

Таблица 1.2 Прочность стекловолокон ( $10^7$  Па) магнийалюмосиликатного состава, близкого к кордиеритовому, после травления плавиковой кислотой в среде жидкого азота при  $196^{\circ}\text{C}$ [6].

Прочность	До травления	После травления на глубину (мкм)		
		0,4	0,6	0,8
$\sigma_{\text{ср}}$	550	484	470	520
$\sigma_{\text{max}}$	1100	690	630	815

При нормальных условиях испытаний значение прочности стеклянного волокна соответствует примерно

$$\sigma = 0,05 E,$$

где  $E$  – модуль упругости [7].

Такой же результат следует из формулы Гриффитса при длине трещины, соизмеримой с расстоянием между атомами [8].

Прочность синтезированных в настоящее время стекловолокон с модулем упругости до 100 000 МПа достигает 5 000 МПа – практически равна максимальной технической прочности. Прочность промышленно производимых высокопрочных стеклянных волокон сегодня составляет 4000-4500 МПа [10]. Незначительное снижение прочности может быть связано с обрывностью закристаллизованных волокон в процессе их формирования. Если уровень достигнутых результатов при получении высокопрочных волокон близок к предельному, то уровень реализации высоких показателей свойств волокон в композите достаточно низок (табл.1.3). Это объясняется тем, что свойства композита определяются не только свойствами волокон, но и природой связующего, а также адгезионным взаимодействием на границе волокно-полимерная матрица. Количественно это влияние в первом приближении можно оценить следующим образом: наибольший удельный вклад в

прочность композита вносит адгезионная прочность, которая примерно в 1,5 раза превышает удельный вклад когезионной прочности связующих и в 3 раза – его модуль [9]. Адгезионная прочность существенным образом зависит от степени взаимодействия в системе армирующий материал-связующее, то есть от их химической, механической и технологической совместимости.

Таблица 1.3 Механические свойства однонаправленных стеклопластиков ( $10^7$  Па) на основе стекловолокон различного химического состава и эпоксидного связующего (содержание стекловолокна 70 об.%) [9].

Тип волокна (диаметр 10 мкм)	Средняя прочность волокон $\sigma_{ср}$	Модуль упругости волокон E	Прочность стеклопластика при растяжении $\sigma$	Модуль упругости стеклопластика E	Прочность стеклопластика при сжатию $\sigma$
Б/щ	280	7400	185	5800	150
МА	500	9500	250	7000	195
ВМ	450	11000	192	7800	200
Примечание. Б/щ – бесщелочное алюмосиликатное типа Е, МА – магнезиально-алюмосиликатное, ВМ - высокомодульное					

В случае ориентированных армированных материалов, условия монолитности композита представляют собой систему неравенств, связывающих упруго-прочностные свойства исходных компонентов [10]:

$$\frac{E_c}{E_a} \geq 0,064, \frac{\tau_{адг.}}{\sigma_a} \geq 0,040; \frac{\sigma_c}{\sigma_a} \geq 0,060; \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_a} \geq 1,5, \quad (1.1)$$

E,  $\sigma$ ,  $\varepsilon$ ,  $\tau_{адг.}$  – модуль упругости, прочность, деформативность и адгезионная прочность, соответственно; где индекс «а» относится к армирующим элементам, «с» - к связующему.

Используя эти неравенства, можно, задаваясь упруго-прочностными свойствами наполнителя, сформулировать требования к соответствующим свойствам связующего (табл.1.4).

Несоблюдение же этих условий приводит, согласно определению монолитности, или к нарушению сплошности материала в виде растрескивания по связующему и отслоению на границе волокно-связующее, или – к потере устойчивости композита, что в конечном итоге ведет к снижению его механических характеристик и в первую очередь – к падению прочности [9].

Таблица 1.4 Упругопрочностные показатели связующего в зависимости от свойств армирующих материалов [9].

Упругопрочностные показатели	Бесщелочное стекло	Требования к связующим	Высокомодульное стекло	Требования к связующим
$\sigma$ , МПа	2350	140	4200	250
$E \cdot 10^{-4}$ , МПа	7,5	0,45	9,5	0,57
$\epsilon$ , %	3	4,5	3,5	5,25
$\tau_{сдв.}$ , МПа	-	94	-	168
$\tau_{адг.}$ , МПа	-	94	-	168

Практически ни одно из известных сегодня связующих полностью не отвечает условиям монолитности, поэтому для прогнозирования свойств композита целесообразно оценивать степень приближения действительных параметров связующего к теоретическим требованиям.

Так как основным несущим элементом в композите являются армирующие наполнители, то прочность и жесткость композита в значительной степени определяются прочностью и жесткостью наполнителя и эффективным вовлечением его в работу композита.

Решая проблему совместимости элементов композита, исследуют физико-механическое воздействие компонентов на базе результатов экспериментов и оценки энергии химической и физической связей на поверхность раздела. Наиболее сильное физико-химическое межфазное взаимодействие, как известно, является результатом проявления ряда составляющих: адсорбционной, структурной, электростатической и молекулярной. Наибольшее значение имеют структурная и электростатическая составляющие поверхностных сил. Молекулярная составляющая является достаточно слабой. Самой сильной является химическая составляющая, которая, однако, действует на очень небольших расстояниях.

Для расчета энергии адсорбции используют метод Хюккеля, по которому энергия связи

$$E = (E_1 + E_2) - E_{1,2},$$

где  $E_1$  и  $E_2$  – энергии исходных кластеров, а  $E_{1,2}$  – энергия предполагаемого комплекса.

Из этой формулы следует, что адсорбция происходит только в том случае, если энергия адсорбционного комплекса  $E_{1,2}$  меньше энергии адсорбата и адсорбента, иначе химическая связь энергетически невыгодна [3].

Следует отметить, что для большинства существующих контактов твердых тел возникновение химической связи маловероятно без создания специальных условий, поэтому нижние границы взаимодействия основываются на общей теории ван-дер-ваальсовых сил.

Теоретические и экспериментальные задачи по прогнозированию прочности стеклопластиков служат фундаментом решения важных народно-хозяйственных проблем – проблем создания конструкционных композиционных материалов высокопрочных при растяжении и сжатии, динамически прочных, химически и коррозионно-стойких.

Важнейшей задачей при создании конструкционных композитов является изучение процессов, происходящих в межфазном слое волокнистый наполнитель – полимерное связующее.

Важнейшее место среди физико-химических аспектов занимают вопросы адгезии. Адгезией называют связь между приведенными в контакт разнородными поверхностями. В стеклопластиках чем прочнее сцепление между стеклянными волокнами и полимерным связующим, тем выше прочность композиционного материала. Существует достаточно много теорий, объясняющих природу адгезии [3,11-13].

Является очевидным, что высокая прочность стеклопластика, представляющего собой гетерогенный материал, реализуется тогда, когда обеспечивается совместимость работы его компонентов. Поэтому единственно правильным способом создания материала с требуемыми физико-механическими свойствами является комплексный подход, включающий в себя как выбор исходных компонентов, свойства которых должны обеспечить совместную работу системы, так и соединение этих компонентов, т.е. химико-технологические аспекты проблемы [9]. Действительно, необходимым условием достижения высокой прочности и сохранения её в течение длительного времени является эффективная передача напряжений во всем объеме композита от волокна к волокну через поверхность раздела. важную роль в её реализации занимает поверхностная химическая обработка стекловолокнистого материала составами замасливателей.

### **Полимерные связующие**

Роль полимерной матрицы в композите чрезвычайно важна. Она заключается в перераспределении напряжений между элементами наполнителя, обеспечении монолитности материала, фиксации формы готового изделия, обеспечении технологичности и стабильности свойств материала во времени, улучшении его эксплуатационных характеристик.

При создании армированных пластиков в качестве полимерной матрицы используется широкая гамма пластмасс. В названии пластмасс обычно присутствует название того полимера, на основе которого данная пластмасса приготовлена, например,

фенолформальдегидные пластмассы, поливинилхлоридные и т.д. Помимо полимеров в пластмассы входят другие весьма важные составные части: пластификаторы, наполнители, стабилизаторы, антиокислители и некоторые другие вещества под общим названием “технологические добавки”.

Для придания пластическим массам того или иного цвета в них вводят минеральные пигменты или органические красители.

Таким образом, пластические массы в большинстве случаев представляют собой достаточно сложную смесь различных веществ, главнейшими из которых являются полимеры, получаемые методом полимеризации, поликонденсации или модификации. Модифицированные природные полимеры (производные целлюлозы, хитозаны) практически не используются для создания армированных пластиков, поэтому основной интерес представляют в данном аспекте синтетические полимеры [31].

Полимеризационные полимеры получают реакцией полимеризации, происходящей в результате раскрытия кратных связей в ненасыщенных низкомолекулярных веществах или разрушения неустойчивых циклов и соединения их в длинные цепи. В процессе полимеризации не выделяются побочные продукты, поэтому состав образующихся полимеров соответствует составу исходного мономера. Характерными представителями полимеризационных полимеров являются: полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиамиды, полиакрилаты и др. [31].

Поликонденсационные полимеры получают реакцией поликонденсации, сопровождающейся выделением побочных низкомолекулярных веществ, помимо образования основного полимера. Состав образовавшегося полимера отличается в силу этого от состава исходных мономеров. В реакции поликонденсации могут принимать участие только вещества, содержащие функциональные группы. К поликонденсационным относятся из широко применяемых в создании армированных пластиков следующие полимеры: эпоксидные, фенолальдегидные, полиэфирные, полиуретановые и другие [32].

Полимеры делятся на две группы по своему отношению к нагреванию – термопластичные и термореактивные.

К термопластичным полимерам относятся полимеры линейной или разветвленной структуры, свойства которых обратимо изменяются при многократном нагревании и охлаждении. Такие полимеры размягчаются при повышении температуры и вновь затвердевают при понижении температуры. К этому типу полимеров относятся полипропилен, линейные насыщенные сложные и простые полиэфиры, в частности полиэтилентерефталат (лавсан), полиамиды (капрон, нейлон и др.).

Для создания полимерной матрицы в армированных пластиках наиболее широко используются: полипропилен, полиамиды, линейные полиэферы, поликарбонаты.

Термореактивные полимеры не могут переходить в пластическое состояние при повышении температуры. Эти полимеры имеют пространственную структуру, и образование их происходит с последовательным увеличением молекулярной массы полимера. Под действием температуры и введенных инициаторов (катализаторов) полимеризации (органические кислоты, амины, пероксиды) происходит разрыв связей функциональных групп полимера и протекает реакция сшивки полимерных цепей с образованием пространственной сетчатой структуры [33].

Наиболее широко для получения армированных пластических композитов применяются эпоксидные, фенолформальдегидные смолы, ненасыщенные полиэферы, виниловые эфиры и кремнийорганические полимеры. Применение термоактивных полимеров в качестве матричного материала обусловлено не только по причине высоких потребительских качеств, но и потому, что низкая вязкость исходных смол, используемых в процессе получения армированных пластиков, позволяет использовать широкий ряд технологических приемов, обеспечивающих быструю и равномерную пропитку армирующей фазы. Спектр термореактивных связующих, для полимеризации в которых используют инициаторы (катализаторы), позволяет использовать системы, которые могут отверждаться при достаточно низких температурах в заданных временных интервалах.

Однако использование в качестве связующего для армирующей фазы или матрицы в армированном пластике, термореактивных полимеров имеет свои специфические недостатки. Во-первых, вследствие того, что в процессе отверждения матрицы протекают химические реакции полимеризации с участием целого набора химических веществ, возникают проблемы с охраной окружающей среды, пожаро и взрывобезопасностью, необходимостью проведения мероприятий, связанных с охраной труда. Во-вторых, в отличие от термопластичных полимеров, которые в технологических режимах нагрева и охлаждения не изменяют своего химического состава, а лишь меняют физическое состояние при переходе из твердой фазы в жидкую и обратно, термореактивные полимеры в процессе полимеризации необратимо переходят из жидкого состояние в твердое [20].

Повышение температуры полимера, который не плавится благодаря своей сетчатой пространственной структуре, приводит к его деструкции. С точки зрения термостабильности армированных пластиков на основе термореактивных полимеров – это свойство является преимуществом перед термопластами.

В таблице 1.5 приведены физико-механические характеристики отвержденных связующих на основе реактопластов.

Таблица 1.5. Физико-механические характеристики отвержденных связующих [25].

Характеристика	Связующие				
	Фенол-формальдегидные	Кремний-органические	Полиэфирные	Эпоксидные	Полиимидные
Предел прочности, МПа: при растяжении $\sigma_1^+$ при сжатии $\sigma_1^-$	40...70 100...125	25...50 60...100	30...70 80...150	35...100 90...160	90...95 250...280
Модуль упругости $E_1^+$ , ГПа	7...11	6,8...10	2,8...3,8	2,4...4,2	3,2...5
Плотность $\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	1,2...1,3	1,35...1,40	1,2...1,35	1,2...1,3	1,41...1,43
Теплостойкость по Маргенсу, °С	140..180	250...280	50...80	130...150	250...320
Относительное удлинение, %	0,4...0,5	0,3...0,5	1,0...5,0	2...9	1...2,5
Объемная усадка, %	15...25	15...20	5...10	1...5	15...20
КЛТР $\alpha \cdot 10^5$ , 1/°С	6,0...8,0	2,0...4,2	6,0...9,0	4,8...8,0	5,0...5,8
Водопоглощение за 24 ч, %	0,3...0,4	0,08...0,12	0,1...0,2	0,01...0,08	0,28...0,32

Сравнение прочностных и деформационных свойств связующих показывает, что связующие, отверждающиеся в соответствии с реакцией поликонденсации (фенолформальдегиды, кремнийорганические, полиимидные), имеют наибольший модуль упругости.

Наивысшая температура эксплуатации конструкционных композитов определяется теплостойкостью связующего. Теплостойкость непосредственно связана с температурой стеклования полимера, так как при её достижении модуль упругости начинает резко снижаться. Наибольшей теплостойкостью обладают густосетчатые полимеры с жесткими звеньями, отверждающиеся согласно реакции поликонденсации. Большинство связующих на основе полиэфирных смол обладают меньшей теплостойкостью.

Помимо механических характеристик при выборе связующих оценивают и такие характеристики, как химическая стойкость, диэлектрические свойства и т.д.

Необходимо отметить, что несмотря на достаточно высокие механические показатели полиимидных связующих, полимеров, цепи которых состоят из сопряженных ароматических и гетероциклических звеньев, их применение ограничено в виду того, что эти полимеры можно использовать только на промежуточных стадиях их синтеза, так как на конечной



стадии образования они теряют пластичность и растворимость. Вследствие этого возникают определенные технологические трудности и сложность аппаратного оформления процесса [28].

Отдельным вопросом является наличие довольно высокой объемной усадки терморезактивных полимеров. Среди длинного ряда используемых для создания армированных пластиков эпоксидных и полиэфирных связующих этот показатель варьируется от 1-5% у первых и от 5 до 10% и более у вторых в случае, если реактопласт не содержит армирующей фазы. Введение в структуру полимерного связующего армирующего материала приводит к резкому снижению усадки. Так, например, в композитах на основе стекловолокна (более 25% масс.) и матрицы из полиэфирной смолы ПН-1, усадка составляет не более 1,5-2%. При тиражировании деталей, требующих точности и воспроизводимости геометрических размеров, наличие объемной усадки отверждаемого полимера свыше 2-2,5% может приводить к получению большого количества некондиционной продукции. Чтобы предотвратить последствия воздействия данного эффекта в технологиях производства армированных пластиков, используется ряд приемов, способствующих снижению конечной усадки сформированной детали. Для этого можно увеличивать содержание армирующей фазы, использовать инертные порошкообразные высокодисперсные присадки (LPA-аббревиатура от английского термина Low Profile Additives). В качестве LPA в состав смолы вводятся термопластичные полимеры, например, поливинилацетат. Современные связующие на основе ненасыщенных полиэфиров обладают практически нулевой усадкой [32].

При изучении адгезии полимеров к поверхности стеклянных волокон было установлено, что полимеры различной химической структуры обладают примерно одинаковой адгезией к бесщелочным волокнам. Величина адгезионной прочности снижается при переходе к волокнам щелочного состава (табл. 1.6) [3].

Таблица 1.6. Влияние состава полимера на адгезионную прочность ( $10^5$  Па) к поверхности стекловолокон [3].

Полимер	Стекловолокна			
	бесщелочное алюмоборо- силикатное	бесщелочное из базальта (с железом)	бесщелочное титаноалюмо силикатное	щелочное
Эпоксиднофенольная	365	367	298	315
Эпоксидная:				
ЭД-5	355	349	357	-
ЭД-6	305	298	-	

Бутварофенольная	216	196	191	114
Эпоксиднополиэфир-акрилатная	320	318	-	-
Полиэфирная (ПН-1)	79	71	-	44

Высокой адгезией к стеклу обладают полимеры, содержащие гидроксильные, карбоксильные, эпоксидные и другие полярные группы, способные к образованию водородных связей с поверхностными гидроксилами и другими активными центрами, а также к ион-дипольному и химическому взаимодействию по схемам [3,4,11]:

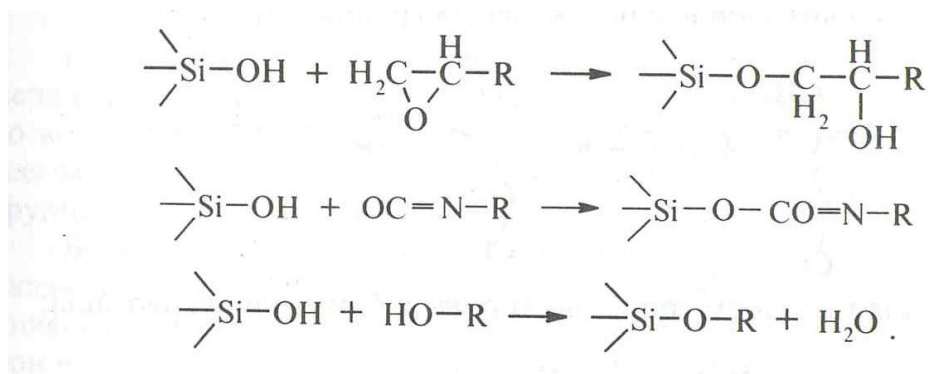


Рис. 1.1. Взаимодействие поверхности стекла с полярными группами полимеров

Многочисленные исследования показали, что наибольшая адгезия к стеклу наблюдается у эпоксидных смол и их комбинаций с фенольными смолами, полиуретанами, полисульфидами, полиэфиракрилатами [9-12].

Эпоксидные смолы являются одним из лучших видов связующих для волокнистых композитов, в том числе армированных стеклянными волокнами.

Наиболее широкое распространение получили диановые эпоксидные смолы, синтезируемые на основе 4,4'-дигидроксифенил-2-пропана (бисфенола А, дифенилолпропана-ДФП) и эпихлоргидрина (хлорметилоксиран, 3-хлор-1,2-эпоксипропан) (рис. 1.1) [14].

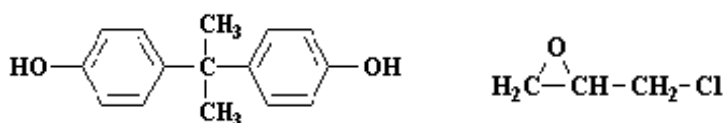


Рис. 1.2. Структурная формула бисфенола А и эпихлоргидрина

Эпоксидно-диановые смолы составляют основную часть рынка эпоксидных соединений. Эпоксидно-диановая смола представляет собой простой полиэфир с концевыми эпоксидными и вторичными гидроксильными группами, распределенными по полимерной цепи.

Общая структурная формула эпоксидно-диановой смолы представлена на рисунке 2.

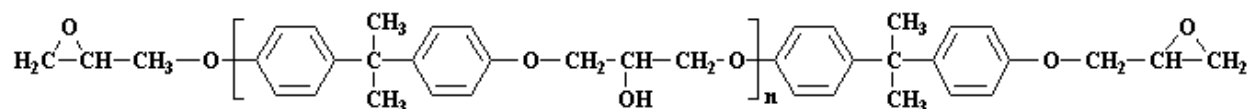


Рис. 1.3. Структурная формула эпоксидно-диановой смолы

Промышленные эпоксидные смолы получают:

- 1) дегидрохлорированием хлоргидрина, продукта реакции эпихлоргидрина с соответствующим соединением, содержащим две или более гидроксильных групп, или другой молекулой, содержащей «активный» кислород;
- 2) в результате реакции взаимодействия олефинов с кислородсодержащими соединениями, такими как перекиси или перкислоты;
- 3) дегидрохлорированием хлоргидринов, полученных способами, отличными от указанных в пункте 1.

В 1936 г. швейцарский ученый П. Кастан путем взаимодействия бисфенола А с эпихлоргидрином синтезировал первую низковязкую эпоксидную смолу янтарного цвета, которая при взаимодействии с фталевым ангидридом переходила в неплавкое и нерастворимое состояние.

К концу 60-х гг. мировой промышленностью было освоено производство не менее 25 типов эпоксидных смол [15].

Следующие 30 лет характеризовались бурным ростом производства эпоксидных смол. К началу 1990-х гг. их потребление в странах Западной Европы составляло около 200 тыс. т/год, в США — примерно 180 тыс. т, в Японии — около 150 тыс. т, причем 2/3 мирового производства приходилось на два крупнейших международных концерна — Dow Chemical (США) и Shell (Великобритания) [15].

Основными лидирующими зарубежными производителями эпоксидных смол на сегодняшний день наряду с фирмами Dow Chemical (США) и Shell (Великобритания) являются такие фирмы как Nan Ya (Тайвань), Huntsman (США), Kukdo (Южная Корея) [16].

Мировой рынок эпоксидных смол оценивался примерно в 5,5 миллиардов долларов США в 2011 году, а по прогнозам к 2020 году достигнет 8,4 миллиардов долларов США.

Спрос на эпоксидные смолы с каждым годом растет, особенно высокими темпами в Азии, благодаря стабильному росту спроса у прямых конечных потребителей отрасли, в частности у производителей электроники. Более того, новые технологии и разработки позволяют расширить спектр применения эпоксидных смол, внедряя новые композитные материалы на их основе.

В 2013 году импорт эпоксидных смол в Европейский союз составил 139,5 тыс. тонн, что на 17% выше, чем в 2012 году. Одновременно с этим, экспорт из стран Евросоюза снизился на 5%, достигнув отметки 156,7 тыс. тонн по итогам 2013 года [15].

Эпоксидные смолы характеризуются такими свойствами, как динамическая вязкость, молекулярная масса, содержание эпоксидных групп и эпоксидный эквивалент (табл. 1.7).

Содержание эпоксидных групп – одна из важнейших характеристик эпоксидных полимеров. Оно может быть выражено:

- 1) количеством эпоксидных групп в массовых процентах. За эпоксидную группу принимают эквивалентную массу группы равную 43;
- 2) эпоксидным числом, равным числу грамм-эквивалентов эпоксидных групп в 100 граммах смолы;
- 3) эпоксидным эквивалентом, равным массе смолы в граммах, содержащей 1 грамм-эквивалент эпоксидных групп [9].

Свойства эпоксидных смол на основе дифенилолпропана представлены в таблице 1.7.

Таблица 1.7. Свойства эпоксидных смол на основе дифенилолпропана [22].

Молекулярная масса эпоксидной смолы	Содержание эпоксидных групп, % по массе	Содержание гидроксильных групп, % по массе	Температура размягчения эпоксидной смолы, оС	Вязкость эпоксидной смолы, Па·с
350-400	24,2-21,5	0,8-0,1	—	0,8-2 при 40 оС
400-600	21,5-14,5	2,5-0,8	—	20-60 при 40 оС
600-800	14,5-10	4,6-2,5	—	2 при 100 оС
800-1000	10-8	5,1-4,6	55-50	—

1000-1400	8-6	6-5,1	70-55	—
1400-1800	6-4	6,5-6	85-70	—
1800-3500	4-2	6,8-6,5	100-85	—

Первые два промышленных цеха по производству эпоксидных смол появились в СССР в конце 1950-х гг. в Ленинграде на Охтинском химкомбинате и в Ярославле на заводе «Свободный труд». В последующие два десятилетия был введен в строй ряд новых цехов по производству эпоксидных смол: в г. Дзержинск «Завод им. Я. М. Свердлова», в г. Уфа ПО «Химпром», в г. Котовск «Котовский лакокрасочный завод», в г. Сафоново «Авангард», в г. Стерлитамак «Стерлитамакский нефтехимический завод», в г. Котлас «Котласский завод» и в г. Ленинград «Пигмент». К началу 1980-х гг. производственные мощности по выпуску эпоксидных смол составляли 70-75 тыс. т/год, а ежегодный выпуск достиг 58 тысяч тонн [23].

В 1999 году открыли производство эпоксидных смол в г. Усолье -Сибирское на предприятии «Усольехимпром».

В результате изменений, произошедших в отечественной промышленности в годы перестройки, прекратилось производство эпоксидных смол на Охтинском НПО «Пластполимер», старейшем в стране производителе этих продуктов. В конце 2004 г. прекращено производство эпоксидных смол на Уфимском ПО «Химпром».

В 2010 году прекратили производство и реализацию смол на рынке «Стерлитамакский нефтехимический завод» г. Стерлитамак, «Котовский лакокрасочный завод» г. Котовск, «Авангард» в г. Сафоново, «Пигмент» в г. Санкт-Петербург, «Котласский завод» в г. Котлас, «Усольехимпром» в г. Усолье – Сибирское [17].

На сегодняшний день единственным производителем эпоксидно-диановых смол остался «Завод имени Я. М. Свердлова» в г. Дзержинск [17].

«Завод имени Я. М. Свердлова» г. Дзержинск выпускает следующие марки эпоксидных смол:

- смола эпоксидно-диановая неотвержденная марки ЭД-16,
- смола эпоксидно-диановая неотвержденная марки ЭД-20,
- смола эпоксидная Э-41 в растворе,
- смола эпоксидная Э-40 неотвержденная и раствор смолы в толуоле.

Обозначение марок смол состоит из букв Э – эпоксидная, Д – дифенилолпропановая (диановая) и цифр, указывающих нормы содержания эпоксидных групп.



Наименование показателя	Норма для марки								
	ЭД-22		ЭД-20		ЭД-16		ЭД-14	ЭД-10	ЭД-8
	Высший сорт ОКП 22251101 01	Первый сорт ОКП 22251101 02	Высший сорт ОКП 222511020 1	Первый сорт ОКП 2225110 202	Высший сорт ОКП 22251103 01	Первый сорт ОКП 2225110 302	ОКП 22251 10400	ОКП 22 2511 0500	Высший сорт ОКП 2225 110601
вязкость, Па·с, при:									
(25 ± 0,1) °С	8-12	7-12	13-20	12-25	-	-	-	-	-
(50 ± 0,1) °С	-	-	-	-	15-18	5-20	20-40	-	-
9.Время желатинизации, ч	18,0	9,0	8,0	4,0	4,0	3,0	2,5	2,0	3,0
10.Молекулярная масса	не более 390	не более 390	390-430	390-430	480-540	480-540	540-620	660- 860	860- 1100
11.Плотность, кг/м <sup>3</sup> , при 25 °	1165	1165	1166	1166	-	-	-	-	-
при 50 °	-	-	-	-	1155	1155	1155	-	-

Наиболее широкое применение получила эпоксидно-диановая смола торговой марки ЭД-20.

Практически во всех развитых странах мира производится смола с таким эпоксидным эквивалентом. Зарубежные аналоги смолы ЭД-20 представлены в таблице 1.9.

Таблица 1.9 Аналоги эпоксидно-диановой смолы ЭД-20[30].

Торговая марка аналога	Фирма производитель, страна
Смола 128S	NAN YA, Тайвань
YD 128	Thai Organic Chemicals Co., Тайвань
CHS Epoxy 520	Spolchemie, Чехия
CYD 118	КНР
DER 331	Dow Chemical, США

Epon 828 (Epicot 828)	Hexion Specialties Chemicals Incorporated
Epilox A 19-02	LeunaHarze GmbH
Rutapox 0164	Bakelite A.G, Германия
Araldit GY 6020	Huntsman Advanced Materials, Швейцария
Epiran-06 (SPL)	National Petrochemical Company, Иран
LE-828	Triune Chemicals and Materials, Китай

Широкое распространение эпоксидные полимеры получили благодаря таким свойствам, как устойчивость к действию химических реагентов, растворимость в различных соединениях без образования пленки; нетоксичность – отвержденные эпоксидные составы не выделяют летучие вещества; отличаются незначительной усадкой – менее 5%. Растворы и расплавы смол могут храниться длительное время - более года. Устойчивость эпоксидно-диановых полимеров в различных химических реагентах представлена в таблице 1.10 [24].

Таблица 1.10 Устойчивость эпоксидных полимеров к действию химических реагентов

Химическое вещество	Химическая устойчивость
Амины	Отличная (при $t < 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
Ацетон	Неустойчивое вещество
Бензол	Отличная (при $t < 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
Борная кислота	Отличная (при $t < 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
Бутадиен (дивинил)	Отличная (при $t < 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
Глицерин	Отличная
Гидроксид аммония, бария, калия, кальция, магния, натрия	Отличная (при $t < 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
Дистиллированная вода	Отличная
Жирная кислота	Отличная
Изопропиловый спирт	Отличная
Ксилол	Отличная
Лимонная кислота	Отличная (при $t < 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
Малеиновая кислота, олеиновая кислота, пикриновая кислота	Отличная
Метиловый спирт	Хорошая (при $t < 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ )



Морская (соленая) вода	Отличная
Муравьиная кислота, серная кислота 75-100 %	Средняя (при $t < 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
Мыло	Отличная
Перекись водорода 10 %	Средняя (при $t < 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
Плавиковая кислота 75 %, соляная кислота 20 %, углекислота	Хорошая (при $t < 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
Стеариновая кислота, фосфорная кислота	Хорошая
Толуол	Хорошая (при $t < 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
Уксус, уксусная кислота, щавелевая кислота	Отличная
Формальдегид 40 %	Отличная (при $t < 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
Этиленгликоль	Средняя (при $t < 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
Этиловый спирт	Отличная (при $t < 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Эпоксидные смолы относятся к термореактивным смолам. Реакцию поликонденсации эпоксидных полимеров рассматривают как ионную реакцию, процесс которой ускоряется в присутствии водородных или гидроксильных ионов [14].

Отверждение эпоксидов происходит при воздействии различных отвердителей как при комнатной, так и при повышенной температурах. При этом эпоксидные группы химически взаимодействуют с другими функциональными группами, образуя развитую трехмерную пространственную твердую структуру.

Для отверждения эпоксидных полимеров при комнатной температуре обычно применяют этилендиамин, гексаметилендиамин, пиридин, пиперидин, м-фенилендиамин и др.; для отверждения при повышенных температурах часто используют триэтанолламин, 4,4'-диаминодифенилметан, полиэтиленполиамин, дикарбоновые кислоты и их ангидриды, двухатомные фенолы, резольные и новолачные феноло-формальдегидные смолы [29].

Тип отвердителя, его химическая структура, количество реакционно-способных групп существенно влияют на физико-механические и химические свойства эпоксидного связующего [21].

Прочность при растяжении эпоксидно-диановых смол обычно составляет от 5 до 8 кгс/мм<sup>2</sup>. При использовании в качестве отвердителя эвтектической смеси ароматических аминов были получены литые образцы эпоксидных смол с прочностью до 10,5 кгс/мм<sup>2</sup> [32].

Модуль упругости при растяжении эпоксидных смол обычно составляет 460-500 кгс/мм<sup>2</sup>.

Прочность при сжатии эпоксидных смол значительно выше, чем у других полимеров трехмерного строения и для обычных типов эпоксидных полимеров составляет от 14-24 кгс/мм<sup>2</sup>. Применение в качестве отвердителей пиромеллитового диангирида или феноло-формальдегидных смол позволяет повысить прочность при сжатии до 30-32 кгс/мм<sup>2</sup>.

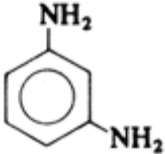
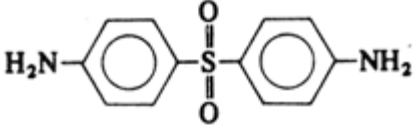
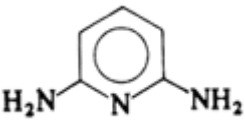
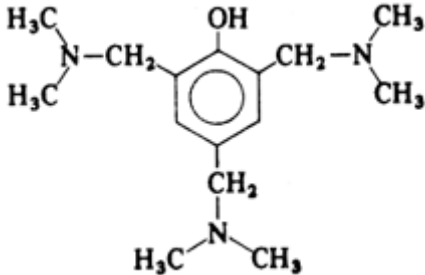
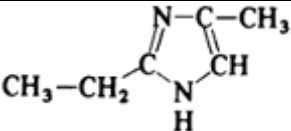
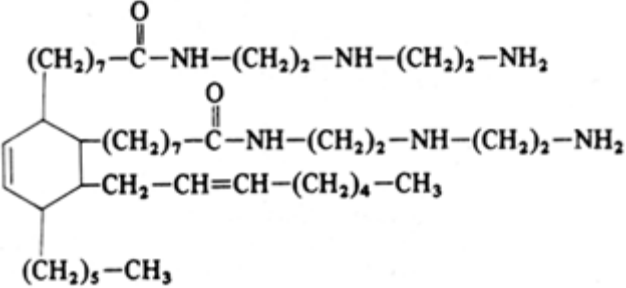
Температура размягчения эпоксидных смол также в значительной степени обуславливается типом применяемого отвердителя. Смолы, отверждаемые пропиламином и феноло-формальдегидными смолами имеют температуру размягчения 80-85 °С. Использование в качестве отвердителя ангидридов карбоновых кислот повышает температуру размягчения до 180 °С. Применение пиромеллитового диангирида позволяет повысить температуру размягчения до 280 °С [34].

В зависимости от типа отвердителя, его реакционной способности и количества функциональных групп эпоксидного полимера режим отверждения и условия образования сетчатых структур меняются.

Строение и свойства наиболее часто применяемых отвердителей аминного типа приведены в таблице 1.11 [35,36].

Таблица 1.11 Строение и свойства наиболее часто применяемых отвердителей аминного типа.

Отвердитель	Структурная формула	Эквивалентная масса аминогрупп, г/экв
Этилендиамин (ЭДА)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	
Диэтилентриамин (ДЭТА)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	20
Триэтилентетрамин (ТЭТА)	$\text{N}_2\text{N}-\left[ \text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH-} \right]_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	24
Диэтиламинопропиламин (ДЭАПА)	$\begin{array}{l} \text{CH}_3-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \end{array} \text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$	65
Тетраэтиленпентамин	$\text{H}_2\text{N}-\left[ \text{-CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH-} \right]_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	26-27

(ТЭПА)		
м-Фенилендиамин (МФДА)		27
4-4'-диаминодифенилсульфон (ДДФС)		62
2,6- Диаминопиридин ( ДАП)		27
2,4,6-Трис (диметиламинометил) фенол		-
2-Этил-4-метилимидазол (ЭМИ)		110
Гексаметилендиамин (ГМДА)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	
Полиэтиленполиамин (ПЭПА)	$\text{NH}_2-[-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}-]_n-\text{H}$ , смесь этиленовых аминов	
Аминополиамид		
Триэтаноламинтитанат (ТЭАТ-1)	$(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N})_4\text{Ti}_3$	

Применение первичных алифатических аминов, например диэтилентриамина, обеспечивает получение эпоксидных смол с высокими физико-механическими характеристиками. Период гелеобразования длится всего 30 минут, после чего вязкость

смолы резко увеличивается, так как начинается процесс образования сетчатой структуры. На практике рекомендуется использовать уменьшенное количество диэтилентриамина, чем это следует из стехиометрических соображений [37].

Недостаток отвердителя, также как и его избыток, сильно влияют на свойства отвержденной эпоксидной смолы. Избыток отвердителя, особенно если он способствует высокому экзотермическому эффекту, приводит к тому, что часть его может улетучиться в процессе отверждения, что ведет к получению материала с пористой рыхлой структурой [38].

При недостаточном количестве отвердителя получаются смолы с малой степенью отверждения, способные размягчаться при нагревании и растворяться в органических растворителях.

Отвердители, имеющие очень высокую температуру кипения, приводят к получению смолы с меньшей теплостойкостью и большей пластичностью, вследствие трудностей удаления избыточных количеств отвердителя в процессе отверждения.

Понижение теплостойкости эпоксидных смол при использовании избыточного количества отвердителя отмечено в случае применения диэтилентриамин или полиэтиленполиаминов в качестве отвердителей.

Технические характеристики промышленных аминных отвердителей эпоксидных смол представлены в таблице 1.12 [23].

Таблица 1.12. Технические характеристики аминных отвердителей

Наименование	Номер ТУ или иного НТД	Аминное число		Динамическая вязкость при 25°C, Па·с, не более/в пределах	Условная вязкость при 20°C, с, в пределах	Массовая доля свободного амина, %, не более
		мг HCl/г, в пределах	мг KOH/г, в пределах			
Л-18	ТУ 2494-609-11131395-2005 (изм. № 1)	90-120	139-185	10-50	30-200	-
Л-19	ТУ 2494-609-11131395-2005 (изм. № 1)	120-160	185-246	10-35	30-100	-
Л-20	ТУ 2494-609-11131395-2005 (изм. № 1)	175-220	269-339	5-25	15-85	-
ПО-200	ТУ 2494-609-11131395-2005 (изм. № 1)	117-136	180-210	-	20-30*	3***
ПО-300	ТУ 2494-609-11131395-2005 (изм. № 1)	182-201	280-310	-	12-16**	4:***
И-6М	ТУ 2494-609-11131395-2005	227-260	350-400	-	40-80	7***
УП-0633-М	ТУ 2494-552-00203521-99	-	-	0,10	-	24,0-27,0****
Uni-Rez 2115	импорт	-	230-250	3,1-3,7 (при 75°C)	-	-
Uni-Rez 2125		-	335-360	0,7-0,9 (при 75°C)	-	-
Uni-Rez 2141		-	280-310	3,0-6,0 (при 40°C)	-	-
АФ-2	ТУ 2494-052-00205423-2004	-	-	1,5	20-40*****	12-16:****
ДТБ-2	ТУ 6-05-241-224-79 (изм. № 3, 4)	-	-	-	50-130***** (при 50°C)	10-15:****
<b>Примечание:</b>	* - 60% р-р; ** - 30% р-р; *** - в пересчете на триэтилентетрамин; **** - массовая доля титруемого азота, %, в пределах; ***** - время желатинизации, мин, в пределах					

Основные технические характеристики промышленных отвердителей на основе ароматических аминов приведены в таблице 1.13 [23].

Таблица 1.13 Технические характеристики отвердителей на основе ароматических аминов

Наименование	Формула	Молекулярная масса	Температура плавления, °С	Содержание азота, %	Аминный эквивалент, г/экв
Мета-фенилендиамин	$m\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	108.1	66	25.9	27.0
Диаминодифенилметан	$(4\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_2$	198.3	89	14.1	49.6
3,3'-Дихлор-4,4'-диаминодифенилметан	$(3\text{-Cl-4-NH}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{CH}_2$	267.2	104	10.5	66.8
Диаминодифенилсульфон	$(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SO}$	248.3	175	11.3	62.1
УП-0638	Смесь аминов	-	~30		
Бензам АБА	Смесь изомеров	~200	-	> 65*	50
Бензамин Н	Смесь изомеров	~200	-	> 85*	50
Бензам ДХАБА	Смесь изомеров	~270	-	> 65*	67
Диамин ЗОИ	Смесь изомеров	~270	-	>9.4**	67
<b>Примечание:</b>	*) массовая доля аминобензиланилинов,%; **) массовая доля аминогруппы NH <sub>2</sub> .				

Механизм отверждения эпоксидного полимера мета-фенилендиамином представлен на схеме [14]:

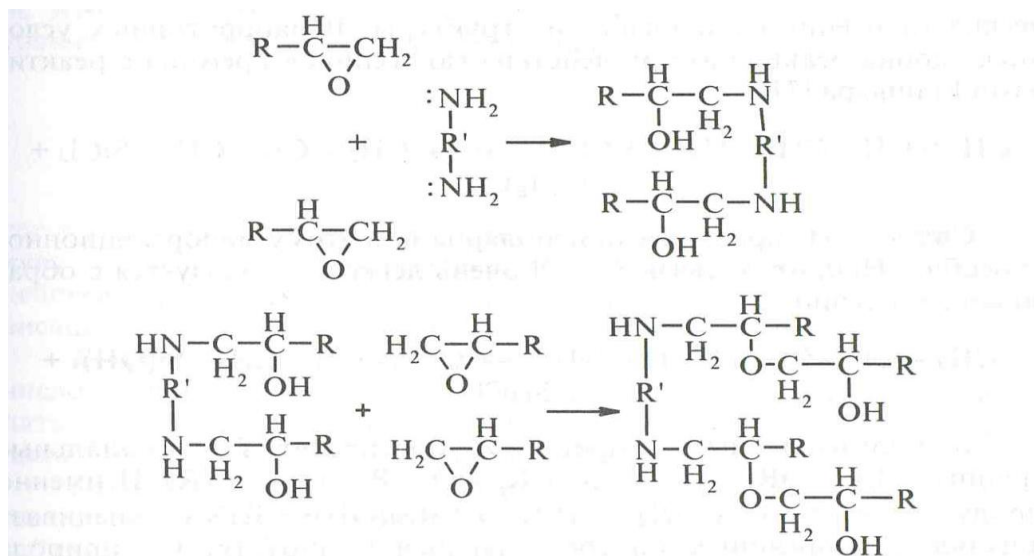
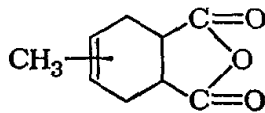
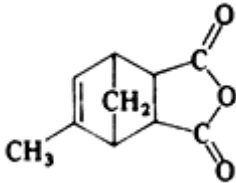
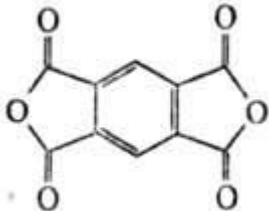

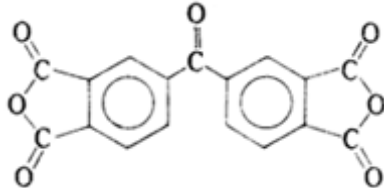


Рис. 1.4. Механизм отверждения эпоксидного полимера мета-фенилендиамином

В процессе отверждения происходит сшивка одних макромолекул полимерами с другими, причем процесс отверждения не происходит до конца. В результате на концах образующихся макромолекул всегда присутствует некоторое число непрореагировавших эпокси групп [19].

При введении оптимальных количеств отвердителя теплофизические свойства эпоксидной смолы лучше при применении ангидридов дикарбоновых кислот, чем при использовании отвердителей, содержащих аминогруппы.



Метилтетрагидрофталевый ангидрид (Изо-МТГФА)		166
Метилнадииковый ангидрид (МНА)		
Пиромеллитовый диангидрид		
Метилэндиковый ангидрид (МА)		
Диангидрид 3,3'-4,4'-бензофенонтетра-карбоновой кислоты (БФДА)		161

Основные технические характеристики промышленных ангидридных отвердителей эпоксидных смол приведены в таблице 1.15 [23].

Таблица 1.15 Технические характеристики ангидридных отвердителей

Наименование	Номер ТУ или иного НТД	Массовая доля основного вещества, %, не менее	Содержание исходной кислоты, %, не более	Температура кристаллизации, °С, не ниже	Вязкость раствора, мПа·с	Прочие показатели
Фталевый ангидрид						Массовая доля железа, %, не более
Марка А, высший сорт	ГОСТ 7119-77	99,9	отсутствие	130,9	99,9	0,0002
Марка А, 1-й сорт		99,7	не нормируется	130,6	99,7	0,003
Марка Б, высший сорт		99,8	не нормируется	130,8	99,8	0,005
Марка Б, 1-й сорт		99,7	не нормируется	130,6	99,7	0,003
Малеиновый ангидрид	импорт	98,1	-	53	-	-
Пиромеллитовый ангидрид	импорт	1000-1030*	0,03	284-287	-	-
Изометилтетрагидрофталеый ангидрид (изо-МТФА)						
Высший сорт	ТУ 38.103149-85 (изм. №№ 1-4)	98,0	3,5	-	30 (при 20°С)	-
Первый сорт		98,5		-		-
Метилэндиковый ангидрид (МЭА-610)	импорт	629±15,0**	5,0**	-	225,0*** (при 25°С)	-
УП-607	ТУ 6-09-3981-75	595,0-640,0**	10,0**	73,0-85,0	-	-
<b>Примечание:</b>	*- Кислотное число, мг КОН/г; ** - Массовая доля свободных карбоксильных групп, % от общего кислотного числа, не более; *** - сП, не более					

С целью получения полимерных эпоксидных связующих с повышенной теплостойкостью проводят модификацию путем совмещения с другими терморезистивными смолами - феноло-формальдегидными или кремнийорганическими.

Для повышенной эластичности эпоксидные полимеры модифицируют термопластичными соединениями - полиамидами, полисульфидами или низкомолекулярными эпоксидными полимерами - диглицидиловыми эфирами.

Для отверждения эпоксидных полимеров применяют синтетические смолы — феноло-формальдегидные (резольные и новолачные), мочевино- и меламино-формальдегидные.

Введение феноло-формальдегидных смол повышает теплостойкость и химическую стойкость отвержденных композиций, но одновременно придает им хрупкость. Такие же результаты получены при отверждении эпоксидных полимеров анилино-формальдегидными смолами.

При отверждении мочевино- и меламино-формальдегидными смолами образуются покрытия, обладающие высокой стойкостью к действию кислот, щелочей, воды, растворителей и моющих средств [19].

В книге Рогинского С.Л., Кановича М.З., Колтунова М.А., посвященной основным принципам создания высокопрочных стеклопластиков, рассмотрены требования к упруго-прочностным свойствам связующего в зависимости от свойств армирующего материала (состав стекла, ориентация армирующих элементов и др.).

Авторы отмечают, что прочность стеклопластика как неоднородной слоистой системы определяется деформационными и прочностными характеристиками исходных компонентов, их относительным содержанием, а также взаимодействием на границе раздела фаз [9].



Авторы обращают внимание на то обстоятельство, что при всех расчетах армирующих систем предполагается, что упруго-прочностные показатели, определяемые при испытаниях в так называемых блочных образцах, сохраняют свои значения в составе композита, что не соответствует действительности. В работах [25,26] показано, что в композитах полимер образует поверхностный слой, свойства которого вследствие взаимодействия с соседней фазой отличаются от свойств в объеме. Толщина переходного слоя составляет десятые доли мкм, что для высоконаполненных композитов соответствует толщине слоя связующего между волокнами [27].

Это указывает на необходимость принимать во внимание характер поверхности стеклоармирующего материала, так как именно в результате взаимодействия активных центров с компонентами составов замасливателей и образуется так называемый межфазный слой, свойства которого значительно отличаются по модулю упругости и могут превышать на 20-30% значение в блочном образце [9].

### **Армирующие волокнистые материалы**

Общей для всех производителей армирующих волокнистых материалов целью является заменить традиционные материалы, такие как дерево, сталь и алюминий, композитами.

Мировое производство композитов в настоящее время переживает период интенсивного роста в направлении транспорта, производства энергии и в целом, как промышленность, решая проблему максимальная прочность – минимальный вес.

Удельные прочностные характеристики однонаправленных армированных полимерных композиционных материалов наивысшие в случае армирования полимерной матрицы (эпоксидная смола) высокопрочными углеродными волокнами. Удельный модуль упругости при растяжении однонаправленных армированных полимерных композитов наивысший в случае армирования полимерной матрицы (эпоксидная смола) высокомодульными углеродными волокнами [43].

Углеродные волокна представляют собой химически чистое вещество, более 99% в котором составляет один элемент - углерод. Промышленная технология производства углеродных волокон основана на термической обработке различных органических волокон: гидратцеллюлозных волокон, полиакрилонитрильных волокон, нефтяных и каменноугольных пеков. Высококачественные коммерческие углеволоконистые материалы для композитов получают на основе ПАН-волокон [52]. Технология производства углеродных волокон была изобретена в Японии и на сегодняшний день более 70% УВ выпускается в Японии. Промышленно производятся углеродные волокна в США,

Великобритании, Франции и других развитых странах. В России развитием промышленных технологий углеродных волокон занимается UMATEX Group Госкорпорации «Росатом». Углеродные волокна обладают комплексом ценных потребительских свойств (таблица 1.16): высокая удельная прочность и жесткость, низкий коэффициент линейного термического расширения, тепло- и электрофизические свойства от полупроводников до проводников, высокая химстойкость ко всем агрессивным средам за исключением сильных окислителей, радиационная стойкость. К недостаткам углеродных волокон можно отнести чувствительность к точечным ударам, окисление на воздухе при температурах свыше 380С [55,59].

Для создания высокопрочных эпоксидных композитов используют также арамидные волокна. Коммерческие высокопрочные и высокомодульные арамидные волокна являются органическими волокнами на основе жидкокристаллических полиамидов. Волокна химически представляют собой высокомолекулярные длинноцепочные амидные полимеры на 85% состоящие из амидных радикалов связанных с двумя ароматическими кольцами. Промышленная технология арамидных волокон основана на экструзионном вытягивании через фильеры из раствора волокнообразующего полимера в концентрированной сильной неорганической кислоте. Первое волокно торговой марки Кевлар появилось в США в 1970-х годах. В настоящее время ассортимент арамидных волокон производимых в России и в других странах широк и обусловлен модификацией состава полимера, условиями вытягивания и термообработки. Важнейшими преимуществами арамидных волокон являются низкая плотность, высокие механические прочностные свойства и модуль упругости, сохраняющиеся при воздействии комплекса агрессивных сред (таблица 1.16) [54]. При намокании волокна существенно снижают прочность, которая полностью восстанавливается при высыхании [56].

На настоящий момент материалы из стеклянных волокон составляют более 90% от армирующих волокон, используемых в промышленности полимерных композитов [13]. При промышленном производстве стеклянных волокон расплав стекла вытекает из горячего многофильного бушинга, филаменты покрывают замазливателем и наматывают в комплексную нить. В промышленности используются, стекла имеющие специальные составы. Основным волокнообразующим компонентом является диоксид кремния. Оксиды бора и металлов в высших степенях окисления обеспечивают различные потребительские свойства [4]. До 90% всех стеклянных волокон, которые выпускаются сегодня в мире это - стекловолокно марки E – низкой электрической проводимости. Остальные 10% это волокна специального назначения для композиционных материалов, области применения которых

требуют высокой прочности и жесткости. Наиболее применимые для ответственных нагруженных композитов высокопрочные высокомодульные стекловолокна марки S- 2 Glass Fiber [97]. Важнейшими преимуществами армирующих материалов из стеклянных волокон являются их доступность, высокие физико-механические и диэлектрические характеристики (таблица 1.16). На поверхности всех стекловолокнистых материалов находится слой органического покрытия – «бывший» замасливатель, который определяет технологию переработки, ассортимент продукции из стекловолокна и адгезию к полимерному связующему композита [4]. Основными производителями высокомодульных высокопрочных волокон S- Glass на сегодняшний день являются AGY Holding Corp. (США), Owens Corning Composite Materials LLC(США), Sinoma Science-Technology (Китай), PPG Industries (США), Nittobo (Япония), 3B - The Fibreglass Company (Бельгия), CPIC Fiberglass(Китай), АО «НПО Стеклопластик» (Россия) [67].

Стекловолокнистая продукция S-2 Glass очень совершенна и может сравниться с продукцией из арамида, углеродного волокна, керамического волокна и прочих материалов, обладающих высокими техническими характеристиками. В целях удовлетворения растущего спроса на продукцию S-2 Glass компания AGY начиная с 2005 года увеличила объем его производства на 50%. В результате увеличения AGY поставила на оборонный рынок в 2018 году более 5 000 тонн стекловолокна S-2 Glass [55].

В 2006 г. Owens Corning внедрил процесс одностадийного получения высококачественного магневоалюмосиликатного стекла (прямое плавление в печах с производительностью до 10 000 тн/год, 4000 – фильерные бушинги), достигнув высокомасштабного производства высококачественных волокон по более низкой цене [96].

Фирмы AGY, OCV и PPG утверждают, что состав замасливателя имеет очень важное значение для качества стеклянного волокна, и каждая фирма считает, что она должна иметь свой собственный состав замасливателя. В PPG уверены, что эффективность влияния состава замасливателя на качество композита не меньше, чем химического состава шихты стекла. Например, её состав замасливателя 2026, использованный с материалами HYBON для ветряных лопастей, согласно сообщениям, позволил на порядок улучшить усталостные свойства лопастей путём повышения показателей смачиваемости волокна и его адгезии ко всем видам смол [112].

Начиная с 2007 года компания AGY и Научно-Исследовательская Лаборатория армии США сотрудничают с целью исследования путей совершенствования эксплуатационных свойств стекла S-2, используя для этого технологию аппретирования. Целью этого проекта является максимизирование конструкционных свойств броневых плит. Исследователи сообщили о разработке нового замасливателя, который не разрушая волокон

и не увеличивая влагопоглощение, удваивает способность композита из S-2 стекла/эпоксидной смолы поглощать энергию при разрушении [113].

Непрерывные базальтовые волокна производят из расплава магматических базальтовых пород по технологии идентичной двухстадийному производству стеклянных волокон. Химический состав промышленных базальтовых волокон существенно отличается от химического состава непрерывных стеклянных волокон, в том числе S-glass типа [58]. Технология производства НБВ разработана в 1970-х годах в СССР, коммерциализацию осуществили ООО «Каменный век» (Россия) и BFCMTD (Украина /Гонг Конг). На выставке JEC World 2017 были представлены мировые производители непрерывных базальтовых волокон INCOTELOGY GmbH (ФРГ), ISOMATEX (Бельгия), INNEGRA Technologies (США), Sichuan Aerospace Tuoxin Basalt Industrial Co (Китай), Mafic (США-Европа). Разработчики аддитивных технологий и промышленного оборудования для композитов уделяют внимание базальтовым волокнам.

Таблица 1.16. Физико-механические и технико-экономические характеристики армирующих волокон

Тип волокон	Углеродные волокна ВП* ВМ*	Стеклянные волокна		Базальтовые волокна	Арамидны е волокна К* СВМ*	Борные волокна	СВМПЭ- волокна	
		Е	S				С*	П*
Диаметр, мкм	5 - 15	5 - 24		11 - 27	11 – 15	100 - 150	27 - 38	
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,7 1,9	2,54	2.46	2,7 - 2,9	1,42 1,47	2,4 - 2,7	0,96 - 0,97	
Прочность при растяжении, ГПа	3,5 - 7,2 2,0 - 3,5	2,0 - 3,5 4,2 - 4,7		2,7 - 3,2	2,4 - 3,3 3,8 - 5,2	2,5 - 4,0	3,2 4.1	
Модуль упругости при растяжении, ГПа	200-300- 350-550	71 - 76 86 - 92		70 - 90	60-160 125-160	370 - 430	177 145	
Удлинение, %	1,3-2,4 0,4- 0,8	3,0-4,5 4,0 - 5,4		3,1-3.4	1,5-3,6 2,5- 4,0	0,88 - 0,91	3,4 6.0	
Температура эксплуатации**,	370/2000*	360 470		460	425	400/200 0*	80 95	

до°С						
Краткосрочная температура**, °С	450/3000*	420 760	700	600	600/220 0*	110
Тип проводимости	полу-проводник	диэлектрик	диэлектрик	диэлектрик	полу-проводник	диэлектрик
Коэффициент теплопровод., Вт/м·К	0,8 1,6	0,04	0,03 - 0,04	1,2 - 2,0	25,0	0,3 - 0,4
Цвет волокна	черный	белый	коричневый	желтый	металлический	белый
Цена, \$/кг	5 200	1 - 2 3 - 20	2,5 - 3,0	70 - 130	400	45 - 85

\*ВП – высокопрочные; ВМ – высокомодульные; К – Кевлар 29, 149; СВМ – Руслан-ВМ, СВМ;

С – Спектра 1000; П – ПЭ-2

\*\* - на воздухе/в инертной среде, °С

## **1.2. Межфазный слой на границе раздела связующее – армирующий волокнистый материал и его роль при получении полимерных композиций**

Композиционные материалы - искусственные многокомпонентные системы, состоящие из матрицы и наполнителей. Сочетание разнородных веществ приводит к созданию нового материала, свойства которого существенно отличаются от свойств каждого из его составляющих. Признаком композиционного материала является заметное взаимное усиливающее влияние составных элементов. Композиционные материалы варьируют различное сочетание армирующих компонентов и связующих, выбор которых определяется требуемым уровнем технических параметров.

Композиционные материалы являются однородными в макромасштабе и неоднородными в микромасштабе, компоненты различаются по свойствам и между ними существует граница раздела.

Межфазная граница раздела и прочность сцепления волокон с полимерным связующим оказывают решающее влияние на прочность волокнистых композитов. Под межфазной границей в полимерных композитах понимается не только геометрическая

поверхность раздела между волокнами и связующим, но и прилегающие к ней области, на которые простирается влияние физико-химических процессов, происходящих при взаимодействии волокон и матрицы на стадии формования композита и его эксплуатации [25].

На формирование и состояние межфазной границы раздела оказывает влияние физико-химическая и термомеханическая совместимость компонентов, образующих композит. Первая определяет полноту контакта, природу, количество и прочность физических и химических связей, возникающих при взаимодействии матрицы с поверхностью волокна, оказывает влияние на формирование структуры, изменение состава и свойств матрицы и волокон в пограничных слоях за счет взаимной диффузии, избирательной сорбции, каталитического влияния на процессы отверждения связующего [106].

Вторая определяет взаимное соответствие компонентов композитов, обеспечивающее их монолитность (сплошность) в процессе получения и эксплуатации (нагрева, набухания, нагружения) и степень напряженности в этих условиях границы раздела компонентов, обусловленной различием в их деформативных свойствах (изменение объема и линейных размеров).

Взаимодействие связующего с поверхностью волокон начинается на стадии получения композита со смачивания. Хорошее смачивание предопределяет высокую адгезию, обусловленную силами физического и химического взаимодействия на границе контакта двух фаз.

Адгезия- образование связей через поверхность раздела между двумя, приведенными в контакт разнородными, конденсированными телами. В результате на поверхности раздела образуется адгезионное соединение. В полимерных волокнистых композитах адгезионное соединение возникает на поверхности раздела между наполнителем (волокном) и связующим. При получении композитов на основе реактопластов адгезив наносят на волокна в виде многокомпонентных жидкостей, содержащих олигомеры, отвердители, активные разбавители, растворители, наполнители и т.д. После изготовления композита и связующее, и наполнитель находятся в твердом (или высокоэластичном) состоянии соответственно, сформированное адгезионное соединение представляет собой твердое тело с более или менее четко выраженной границей раздела фаз. Важнейшей задачей при создании конструкционных композитов является изучение процессов, происходящих в межфазном слое волокнистый наполнитель – полимерное связующее [106].

Важнейшее место среди физико-химических аспектов занимают вопросы адгезии. Адгезией называют связь между приведенными в контакт разнородными поверхностями. В стеклопластиках чем прочнее сцепление между стеклянными волокнами и полимерным

связующим, тем выше прочность композиционного материала. Существует достаточно много теорий, объясняющих природу адгезии [107].

Механическая адгезия в некоторых случаях играет важную роль [3]. Адгезия осуществляется при попадании адгезива в поры и трещины поверхности субстрата и последующего отверждения в них.

Известны примеры склеивания некоторых совершенно гладких поверхностей. Поэтому предложена концепция адгезии [108], основанная на химическом взаимодействии между молекулами полимеров, содержащих активные функциональные группы, и поверхностью металлов, стекол и так далее. Химические связи способны возникать при наличии на поверхности оксидной пленки или слоя продуктов эрозии.

Вследствие того, что, во-первых, образование химической связи возможно исключительно при достижении малых расстояний между контактирующими телами и их функциональными группами, во-вторых, химическое взаимодействие между адгезивом и субстратом маловероятно только из-за их обычно инертной природы, и наконец, один и тот же адгезив способен склеивать различные субстраты, была разработана молекулярная теория адгезии Дебройна [3]. Согласно данной теории, адгезия обусловлена действием ван-дер-ваальсовых сил (дисперсионных сил, сил взаимодействия между постоянными или между постоянным и наведенными диполями), взаимодействием ион-дипольным и образованием водородных связей.

Процесс адгезии в значительной степени зависит от таких явлений, как электризация поверхностей, поверхностная и объемная диффузии. Электрическая теория основана на явлениях контактной электризации, происходящей вследствие контакта двух диэлектриков или металла и диэлектрика [3]. При этом система адгезив-субстрат рассматривается как конденсатор, а двойной электрический слой – обкладки конденсатора. Работа адгезии в данном случае равна энергии конденсатора. Тем не менее, данная теория не может объяснить наличие адгезии между близкими по природе телами, а также неполярными телами при использовании инертных наполнителей.

Диффузионная теория объясняет адгезию как объемное явление [12]. Адгезия обуславливается межмолекулярными силами, а диффузия цепных молекул или их сегментов обеспечивает максимально возможное для каждой системы взаимопроникновение макромолекул, за счет чего повышается молекулярное взаимодействие.

Создание композита включает обеспечение хорошего адгезионного слоя между жесткими и прочными армирующими элементами и полимерными связующими, обладающими ярко выраженными реологическими свойствами. Таким образом, решающую роль в формировании свойств композита играют свойства исходных компонентов. В

частности, создание высокопрочного стеклопластика определяется главным образом тремя факторами: прочностью и упругостью стеклянного волокна; прочностью и химической стабильностью смолы; прочностью связи между смолой и волокном, определяющей эффективностью передачи напряжения через границу раздела. Каждый из перечисленных факторов может влиять на механические свойства композита.

Проведенные к настоящему времени фундаментальные исследования в области физико-химии [44,45] и механики [47,48] наполненных и армированных пластиков показали, что механизм усиления полимеров нельзя объяснить с какой-либо одной точки зрения. Для его понимания необходимо учитывать все факторы, влияющие на свойства материала: химическую природу полимера и наполнителя, тип наполнителя (волокнистый, тканый и т.д), фазовое состояние полимера, адгезию полимера к поверхности, условия формирования наполненного полимера из раствора или расплава или условия отверждения жидкого связующего и т.д. Однако вопрос о взаимосвязи этих свойств и связи их со свойствами композитного материала достаточно сложен и до конца еще не исследован.

Тем не менее, является очевидным, что высокая прочность стеклопластика, представляющего собой гетерогенный материал, реализуется тогда, когда обеспечивается совместимость работы его компонентов. Поэтому единственно правильным способом создания материала с требуемыми физико-механическими свойствами является комплексный подход, включающий в себя как выбор исходных компонентов, свойства которых должны обеспечить совместную работу системы, так и соединение этих компонентов, т.е. химико-технологические аспекты проблемы [9].

Адгезия- явление многогранное. Однако с практической и с теоретической точек зрения наибольший интерес представляет прочность образующихся соединений. Именно адгезионная прочность уже в течение нескольких десятков лет служит предметом постоянного изучения [109,110]. Адгезионная прочность (ее также называют межфазной прочностью, прочностью границы раздела, прочностью сцепления) служит количественной мерой адгезии, т. е. количественной мерой сил сцепления адгезива и субстрата. Если краевой угол смачивания характеризует процесс образования адгезионного соединения, то адгезионная прочность- процесс его разрушения. Процессы, происходящие в переходном слое, волокно - связующее, физико-химические аспекты образования адгезионных связей в стеклопластиковом композите и механизм аппретирования подробно обсуждены в монографии [78].

Научные основы получения композиционных материалов базируются на физической химии поверхностных процессов на границе раздела фаз. К ним относятся смачивание, адсорбция, адгезия и др.



Одни авторы считают, что для получения армированных пластиков с высокими механическими свойствами жесткость переходного слоя должна быть выше жесткости полимера. По мнению других авторов, граничный слой должен быть эластичным и обеспечивать быстрое протекание релаксационных процессов на границе полимер-волокно, что должно приводить к уменьшению величины остаточных напряжений [3, 9].

Несмотря на значительное количество работ по адгезии полимеров к минеральным наполнителям, в настоящее время нет общепринятой теории граничного слоя. Общепризнанным фактом является то, что максимальная реализация свойств полимерной матрицы и армирующего наполнителя в композитах возможна при наличии оптимальной адгезии, условия получения которой установить довольно трудно. Известно, что адгезия, обусловленная только плотным контактом между органическим полимером и гидрофильным минералом, не обеспечивает образования водостойкого соединения. Такое соединение не может быть образовано посредством прямых химических связей, так как органический полимер с устойчивыми ковалентными и минерал-сионными связями являются слишком разнородными материалами. Хорошая адгезия между такими разнообразными материалами может быть получена в результате использования третьего материала в виде промежуточного аппретирующего слоя между матрицей и наполнителем [10,111].

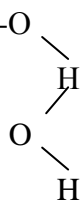
Прочность сцепления волокон со связующим возрастает, если на поверхность волокна предварительно нанесен правильно подобранный замасливатель.

Перед тем, как начать обсуждение интересующих нас вопросов, необходимо уточнить, что мы понимаем под термином «поверхность». В работе [73] межфазной поверхностью раздела (interface) называют границу раздела двух фаз и термин «поверхность» используется в случаях, когда одна из фаз – газ или пар. Но так как эта область имеет некоторую толщину, то точнее, по мнению авторов, использовать термин «граничная фаза», обозначающий область на границе двух объемных фаз. Однако, очень часто не представляется возможности оценить точные параметры граничной фазы, т.е. толщину слоя, в которую проникает молекулярный азот – наиболее широко используемый адсорбент для измерения удельной поверхности твердых тел (метод БЭТ) [69].

Химия поверхности стеклянных волокон практически не изучена. В литературе имеются единичные работы, посвященные исследованию структуры и свойств поверхности стеклянных волокон. Широко используется (из общих соображений) моделирование активных центров поверхности стекловолокна ( $S_{уд.}=10^{-2}-10^{-1} м^2/г$ ) активными центрами поверхности высокодисперсных кремнеземов ( $S_{уд.}=10-10^2 м^2/г$ ) [62]. Однако, корреляционная зависимость между поверхностными свойствами кремнеземов и стеклянных волокон не

определена, а особенности технологии получения стекловолокон позволяют предполагать наличие у последних характерных только для стеклянных волокон свойств поверхности.

Согласно [27,68,69], в качестве активных центров поверхности в реакциях модификации кремнезёмов выступают гидроксильные группы и координационно ненасыщенные атомы поверхности. Для кремнезёмов по данным ИК-спектроскопии пропускания характерны следующие типы активных центров:

Частота, см-1	Схема
3750	=Si-OH, изолированные OH-группы;
3680	=Si-O  связанные между собой H-связью OH-группы;
3550	то же, но H-связь более сильная;
3200-3300	физически адсорбированная вода.

Введение атомов-модификаторов (Al, Mg) в кремнезёмы приводит к появлению на его поверхности еще несколько типов активных центров. Ими являются гидроксильные группы типа =Э-OH и координационно ненасыщенные атомы, например, =Al.

Высокодисперсные кремнезёмы, получаемые гидролитической поликонденсацией тетраоксида (алкоксида-) кремния, имеют поверхность близкую к предельно гидроксильной (~4,6 OH-групп/нм<sup>2</sup>)[69]. Стекланные (кварцевые) волокна являющиеся термодинамически неравновесной, т.е. «напряженной» системой, что показано в работах Аслановой М.С. с сотрудниками [4], образуют гидроксильные группы в результате гидролиза поверхностных силоксановых связей. В работе [70] показано, что свойства поверхностных гидроксильных групп кремнезёма зависят от «напряженности» поверхности. Для кварцевых волокон [71,72] получены данные, подтверждающие наличие на их поверхности различных типов гидроксильных групп (изолированных и вичинальных). Однако, авторы считают, что основными активными центрами при модификации поверхности волокна являются не гидроксильные группы, а напряженные Si-O-Si-связи, хотя инициаторами взаимодействия выступают OH-группы поверхности.

В этой связи очень важным представляется вопрос о химических (они вытекают, в основном, из кислотности) свойствах гидроксильных групп поверхности и гидролитической стабильности мостиковых связей Si-O-Me. Шиндлер и Камбер [77] методом кулонометрического титрования поверхности силикагеля измерили собственную

кислотность поверхностных силанольных групп –  $pK_a = 6,8 \pm 0,2$  (угольная кислота –  $pK_a = 6,37$ ). Можно предположить что кислотность ОН-групп поверхности кварцевого волокна.

Плюдеман в работе [62] приводит данные по измерениям изоэлектрических точек поверхности (ИЭТП) различных окислов в водной среде. ИЭТП изменяется от 12,2 для MgO до 2,0 для SiO<sub>2</sub>. Автор считает, что величина ИЭТП стекловолокна является средним значением величин ИЭТП компонентов, входящих в состав волокна, однако, комплексные, суммарные характеристики кислотности не всегда могут достоверно характеризовать поверхностные процессы. Так, например, для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изоэлектрическая точка равна 9,1, а для SiO<sub>2</sub> – 2,2. Это свидетельствует о том, что поверхность диоксида кремния кислее, чем поверхность Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однако, на поверхности алюмокремнеземов (по данным ИК-спектроскопии), присутствуют гидроксильные группы, кислотность которых выше, чем кислотность силанолиных групп. Согласно [64,65] ими могут быть молекулы воды, адсорбированные на льюисовских кислотных центрах – атоме Al – и мостиковые гидроксильные группы типа  $\equiv Si - \overset{O}{\underset{H}{\leftarrow}} Al \equiv$ .

Для изучения поверхности стекла и стеклянных волокон успешно применяется метод Оже-электронной спектроскопии [3].

Результаты исследования элементного состава поверхности стекловолокон типа Е и стекловолокон магнийалюмосиликатного состава методом Оже-электронной спектроскопии (табл. 1.17 и 1.18) [3]

Т а б л и ц а 1 . 1 7 . Анализ поверхности стекловолокна типа Е с помощью Оже-спектроскопии (ат. %)

Стекловолокно	Si	Al	Mg	Ca	B	F	O
Волокно	24,1	8,4	0,7	1,8	3,0	1,8	61,1
Массивное стекло	18,6	6,1	2,2	6,3	4,1	0,4	61,8

Т а б л и ц а 1 . 1 8 . Анализ поверхности стекловолокна магнийалюмосиликатного состава с помощью Оже-спектроскопии (ат. %)

Стекловолокно	Al	Si	Mg	O
Волокно	12,7	18,1	17,2	52,0
Массивное стекло	9,7	21,8	5,1	63,5

доказывают, что поверхность волокна из бесщелочного алюмоборосиликатного стекла

типа E обеднена ионами магния, кальция и бора при повышенном содержании кремния и алюминия. Поверхность стеклянного волокна магний-алюмосиликатного состава насыщена магнием (более чем в 3 раза выше, чем у массивного стекла) и алюминием, содержание кремния несколько ниже по сравнению с массивом стекла [78].

В работе [79] методом анодной электрохимической обработки исследовалось формирование поверхности силикатных стекол при вытягивании из расплава. Формование непрерывных стеклянных волокон промышленно производят путем вытягивания из расплава стекла. При этом наблюдали несколько зон в приповерхностном слое свежевытянутого стекла:

- приповерхностный слой до нескольких десятков ангстрем, состоящий из продуктов взаимодействия стекла и окружающей среды;
- слой толщиной до 800–1000 Å, обедненный щелочными и щелочноземельными оксидами и имеющий более высокую степень полимеризации кремнекислородного каркаса по сравнению с основной матрицей стекла;
- слой до нескольких микрон, характеризующийся увеличением содержания щелочных и щелочноземельных оксидов с уменьшением степени полимеризации до уровня основной матрицы стекла;
- слой с постоянным значением содержания щелочных и щелочноземельных оксидов.

Первые два слоя отвечают за реакцию адгезионного взаимодействия [79].

Структура поверхностных слоев исследуемых стекол, полученных вытягиванием из расплава, заметно отличается от внутренних не только благодаря различному тепловому прошлому, но и из-за возможности вступать в химическое взаимодействие с окружающей средой, в результате которого происходит перегруппировка структурных элементов поверхности и образование на ней новых функциональных групп [80]. Углекислый газ при взаимодействии с поверхностью стекловолокон образует карбонаты и гидрокарбонаты щелочных и щелочноземельных металлов, вызывая тем самым обесщелачивание поверхностных слоев. Последнее сопровождается перестройкой структуры кремнекислородного каркаса с увеличением связанности. На ИК-спектрах усиливаются колебания силоксановых связей, а колебания групп  $\text{>Si-O-Na}^+$  и колебания адсорбированной влаги  $\text{>Si-O-H}$  - групп ослабляются.

Электроноакцепторные центры связывают с образованием тетраэдров типа  $(\text{MO}_{4/2})\text{H}^+$ . Проявляются они достаточно активно для случаев трехкомпонентных стекол.

Основные центры связаны с присутствием на поверхности стеклянных волокон двух типов кислорода:

- 1) немостиновый кислород;
- 2) мостиновый кислород с избыточной электронной плотностью, возникающей из-за дефектов.

С повышением температуры резко уменьшается число брэнстедовских кислотных центров. Количество льюисовских центров также уменьшается, но в меньшей степени.

Авторы работы [81] методом MINDO/3 проводили расчет зависимости энергии межатомных взаимодействий в кремнекислородных катионах от величины отношения числа атомов кремния к атомам кислорода. Установлено, что наибольшей электронодонорной способностью характеризуются атомы немостинового кислорода и комплексный ион  $\text{Si}^+$ . С увеличением содержания кремния удельная электронодонорная способность кремнекислородных анионов понижается и соответственно повышается их электроноакцепторная способность, т.е. в стеклах модификаторы с высокой электронодонорной способностью, такие, например, как щелочные металлы, будут взаимодействовать с крупными анионами, имеющие высокие значения  $f_{\text{Si/O}}$ . И наоборот, небольшие кремнекислородные анионы будут взаимодействовать с наиболее электроотрицательными металлами.

Авторы работы используя методы квантовой химии, показали, что растяжение связи Si-O на 4% вызывает гидролиз этой связи. Реакция деполимеризации происходит через образование активированного комплекса:

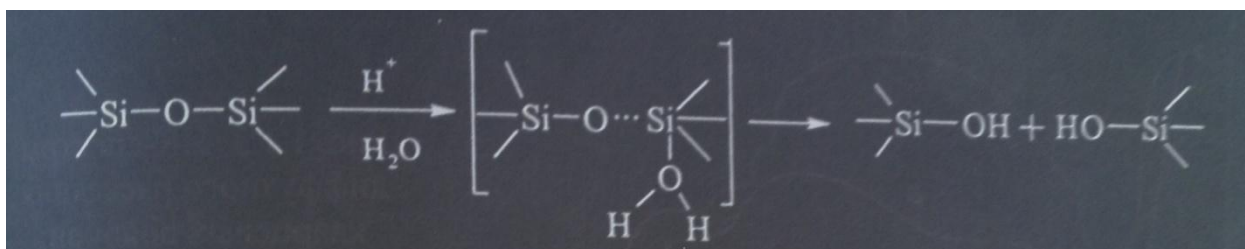


Рис. 1.5. Гидролиз связи Si-O-Si

Вопросы, связанные с наличием гидроксильных групп на поверхности стекол рассматриваются в работах [74,75], где показано, что на поверхности стекловолокон наряду со свободными гидроксильными группами, интенсивный пик которых на ИК-спектрах отражения обнаруживается при частоте  $3720 \text{ см}^{-1}$ , большую часть занимает слой сорбированной влаги ( $3550 \text{ см}^{-1}$ ) конденсированного и диффузионного происхождения. При этом в субповерхностном слое возможно появление протонированных водных комплексов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{H}_2\text{O}_5^+$ , колебания которых находятся на частотах  $3120$  и  $2750 \text{ см}^{-1}$ . Немаловажное значение имеет факт образования водородных связей между молекулами воды. Из-за воды в

спектрах комбинационного рассеяния уменьшается интенсивность полос, связанных с деформационными и волновыми колебаниями силоксановых связей ( $1096$  и  $520\text{ см}^{-1}$ ), и увеличивается интенсивность полос, связанных с колебаниями водородных связей ( $112$  и  $80\text{ см}^{-1}$ ). В ИК-спектрах отражения увеличивается интенсивность полос ОН-групп силанольных связей ( $3350\text{-}3580\text{ см}^{-1}$ ).

Все поверхностные гидроксилы по реакционной способности можно разделить на три группы:

- терминальные силанольные группы ( $3740\text{-}3750\text{ см}^{-1}$ )
- вицинальные силанольные группы, связанные слабой водородной связью ( $3640\text{-}3680\text{ см}^{-1}$ )
- вицинальные силанольные группы, связанные сильной водородной связью ( $3450\text{-}3550\text{ см}^{-1}$ ).

Введение атомов-модификаторов (Al, Mg) в кремнеземы приводит к появлению на поверхности стеклянных волокон еще несколько типов активных центров. Ими являются гидроксильные группы типа  $=\text{Э}-\text{OH}$  и координационно ненасыщенные атомы, например,  $=\text{Al}$ : [78].

Методом ЯМР-спектроскопии показано наличие на поверхности высокодисперсных кремнезёмов силанольных групп [89,90]. Изучение кислотности поверхностных активных центров, определение корреляции кислотности поверхности с её реакционной способностью по отношению к модификаторам затруднено нестабильностью элементарного состава поверхности многокомпонентных стеклянных волокон [100].

В 30-х годах XX века С.Н. Журков [92,93], занимался исследованиями прочностных характеристик стеклянных волокон, получил рекордные для прочности твердых тел значения, достигающие  $1000\text{ кг/мм}^2$ , чем подтвердил выводы А.Ф. Иоффе и Гриффитса о решающей роли поверхности в прочности твердых тел. Уникальны по своему характеру результаты, полученные Бартеневым Г.М. [94] при изучении влияния дефектности поверхности на прочность стеклянных волокон аномального по структуре поверхностного слоя, характеризующегося более высокой прочностью, чем объемная часть волокна. Измерение коэффициента поглощения светового потока в ультрафиолетовом диапазоне стеклянным волокном по мере удаления поверхностного слоя химическим травлением и сопоставление полученных данных с результатами исследования этих же характеристик для листового стекла того же состава доказывают, что структурный поверхностный слой реально существует и его толщина равна  $0,01 \div 0,02\text{ мкм}$  [94]. Авторы предполагают, что причиной повышения прочности поверхностного слоя является упрочнение структуры поверхности

вследствие сильной вытяжки поверхностного слоя и возможной ориентации структурной сетки стекла вдоль оси стекловолокна.

Это обуславливается тем, что в процессе формования волокна очень тонкий его поверхностный слой имеет вязкость, существенно превышающую вязкость объема «луковицы» и оказывает наибольшее сопротивление внешним формирующим силам, в результате чего он подвергается более сильной деформации и вытяжке, чем остальная масса стекла[4].

В работе [91] сделана попытка изучить взаимодействие поверхности волокон с парами воды при нагреве их образцов на воздухе. Автором было показано, что в отличие от стекловолокон из многокомпонентных стекол для кварцевых волокон характерно увеличение количества гидроксильных групп при увеличении температуры их термообработки на воздухе.

В диссертационной работе [71] в качестве основных методов исследования активных центров поверхностей стекол и стеклянных волокон были привлечены ИК-спектроскопия в диффузно рассеянном свете и термодесорбционная масс-спектрометрия, отличающиеся высокой чувствительностью. Эти методы позволили получить информацию о поверхности величиной до  $0,01 \text{ м}^2/\text{г}$ . Выполнялись работы по исследованию поверхности непрерывных стеклянных волокон методами ИК-спектроскопии, термодесорбционной масс-спектрометрии (ТД МС) и хроматографии. Исследовали структуру и свойства поверхности кварцевых волокон, вытянутых из штабиков кварца с диаметром элементарных волокон 10 мкм. ИК-спектры и спектры ИК ДРС кварцевых и магневоалюмосиликантовых волокон типа ВМП и ВМ-1 снимали на ИК-спектре, применяя традиционную методику таблетирования мелкодисперсного порошка волокон.

Методом ИК-спектроскопии в диффузно-рассеянном свете с применением изотопного обмена удалось обнаружить на поверхности кварцевого волокна изолированные и связанные водородной связью гидроксильные группы.

Для оценки реакционной способности детектированных гидроксильных групп использовали гексаметилдисилазан, взаимодействующий с ОН-группами при комнатной температуре. Оказалось, что дисилазан хемосорбируется только по изолированным гидроксильным группам, связанные водородной связью силанольные группы участия во взаимодействии не принимают.

Анализ ИК-спектров модифицированного волокна, предварительно обработанного в вакууме при 300 и 600 °С показал, что количество триметилсилильных групп на образцах практически одинаково, хотя концентрация изолированных гидроксильных групп на поверхности волокна увеличивается при повышении температуры от 300 до 600 °С почти в

два раза. Это свидетельствует о том, что в хемосорбции гексаметилдисилазана участвуют, кроме изолированных гидроксильных групп, еще и другие поверхностные центры. На поверхности кварцевого волокна ими могут быть напряженные силоксановые мостики.

Таблица 1.20 Химический состав стеклянных волокон

Содержание оксидов	Стеклянные волокна				Бесщелочное
	Кварцевое	УП-67	ВМ-П	ВМ-1	
SiO <sub>2</sub>	99,99	67,17	58,25	56,90	53
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	10
TiO <sub>2</sub>	-	-	0,54	2,08	0,002
ZrO <sub>2</sub>	-	-	0,19	0,16	0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	24,10	25,10	24,00	15,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	0,25	0,40	0,1-0,2
CaO	-	-	0,20	0,24	17,0
MgO	-	8,70	15,23	14,29	4,0
N <sub>2</sub> O	-	0,04	0,15	0,10	0,1-0,15
K <sub>2</sub> O	-	0,13	0,20	0,33	0,05
Li <sub>2</sub> O	-	-	-	1,48	-
F <sub>2</sub>	-	-	-	-	0,2-0,3

Детектирование полосы валентных колебаний NH-групп позволило предположить схему триметилсилилирования поверхности кварцевого волокна гексаметилдисилазаном. Гидроксильные группы выступают в роли инициатора процесса. Образующийся триметиламиносилан взаимодействует с силоксановыми мостиками с созданием



триметилсилильной и гидроксильной группы, реакционноспособной по отношению к силану.

Таким образом, активность поверхности кварцевого волокна в реакции с гексаметилдисиланом определяется, по мнению автора, концентрацией напряженных силоксановых мостиков.



Предложенная схема триметилсилирования поверхности кварцевых волокон подтверждена данными исследования модификации дисиланом поверхности кремнеземных микросфер. На их поверхности, по данным ИК-спектроскопии, после термовакуумной обработки образцов при 600 °С также образуются триметилсил-аминные группы, что свидетельствует о присутствии на поверхности микросфер после соответствующей обработки «напряженных» силоксановых мостиков. Реакционноспособные по отношению к гексаметилдисилану SiOSi – связи образуются на поверхности микросфер в результате ее дегидроксилирования. На исходной поверхности и дегидроксилированной при 300 °С напряженные мостики (в первом случае) отсутствуют или их концентрация мала (во втором случае).

Исследование поверхности магнийалюмосиликатных волокон начали с изучения ее элементарного состава. Методом вторично-ионной масс-спектрометрии были получены данные относительного элементарного состава поверхностного (исходного) слоя и слоя после получасового травления волокна молекулярным пучком аргона. Оказалось, что для волокон типа ВМ-1 поверхностная концентрация натрия увеличена по сравнению с «объемом» в 1,5-2,0 раза. Уменьшение в составе стеклянного волокна щелочных оксидов на порядок (УП-67, ВМ-П) приводит к увеличению на поверхности также и щелочноземельных металлов – кальция и магния.

Методом ИК-спектроскопии в диффузно рассеянном свете показано присутствие на поверхности магнийалюмосиликатных волокон гидроксильных групп, связанных водородной связью с основным кислородом при магнии. Отсутствие зависимости количества хемосорбированного гексаметилдисилана от температуры предварительной обработки свидетельствует о наличии на поверхности волокон типа УП-67 и ВМ-П напряженных силоксановых мостиков. Для волокон типа ВМ-1 наблюдается увеличение концентрации триметилсилильных групп с ростом температуры обработки от 300 до 600 °С, что свидетельствует о преимущественной роли в хемосорбции гидроксильных групп. Это объясняется более равновесной структурой волокна данного типа из-за присутствия в нем до 2% оксидов щелочных металлов. При исследовании магнийалюмосиликатных волокон

методом термодесорбционной масс-спектрометрии установлено, что термостойкость триметилсилильных групп на их поверхности почти на 100 градусов ниже по сравнению с кварцевыми волокнами. Это свидетельствует о присутствии на поверхности магнийалюмосиликатных волокон в добавление к силанольным группам и напряженным мостикам еще и кислотных активных центров. Ими могут быть мостиковые гидроксильные группы и молекулы воды, адсорбированных на Льюисовских кислотных центрах:



Рис.1.6. Адсорбция воды на Льюисовских центрах

Оценка поверхности активности волокон по хемосорбции гексаметилдисилазана (табл. 1.21) позволила выявить ее корреляцию с температурой формования исследуемых волокон и сделать вывод о зависимости концентрации активных центров поверхности волокон от их «теплового» прошлого.

Таблица 1.21. Поверхностная активность стеклянных волокон различного состава по данным масс-спектральных измерений.

Тип волокна $d_{cp}=9,8\text{мкм}$	Количество $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ -групп, отн. ед./г	$T_{\text{фор}}, ^\circ\text{C}$
Кварцевое	30000	2200
УП-67	790	1560
ВМ-П	320	1500
ВМ-1	230	1400

Выбранный метод ИК-спектроскопии в диффузно рассеянном свете оказался эффективным для изучения активных центров поверхности стеклянного волокна. Он был использован для установления характера и закономерностей поведения кремнийорганических соединений – основных компонентов силанового замасливателя на поверхности стеклянного волокна.

Исследование процессов дегидратации поверхности кварцевого волокна показало, что полностью удалить с его поверхности физически адсорбированные молекулы воды удается лишь при температуре 573 К и выше.

С помощью метода ИК-спектроскопии диффузного рассеяния показано, а термодесорбционной масс-спектрометрией подтверждено наличие на поверхности кварцевых волокон викальных гидроксильных групп при частоте  $3680\text{ см}^{-1}$ , а также

незначительного числа терминальных групп при частоте  $3750\text{ см}^{-1}$  (рис. 1.7). Повышение температуры приводит к увеличению концентрации вицинальных ОН-групп за счет разрушения водородной связи между гидроксилами в результате гидроксирования поверхности, а также к удалению широкой полосы воды в интервале частот  $3200\text{-}3400\text{ см}^{-1}$ . В реакциях с различными реагентами могут быть реакционноспособными как терминальные, так и вицинальные гидроксильные группы (первые в большей степени), причем и те, и другие частично дезактивированы хемосорбцией диоксида углерода [18].

Введение в состав стекла оксидов алюминия и магния приводит к некоторому изменению вида ИК-спектров. Происходит не только смещение полосы поглощения с  $3680$  до  $3610\text{ см}^{-1}$ , но и значительное уменьшение содержания терминальных и вицинальных ОН-групп (рис. 1.8). Минимальное воздействие воды на поверхность стекол магнийалюмосиликатного состава авторы работы объяснили высокой гидроксильной устойчивостью связей Mg-O и Al-O по сравнению с Si-O [71].

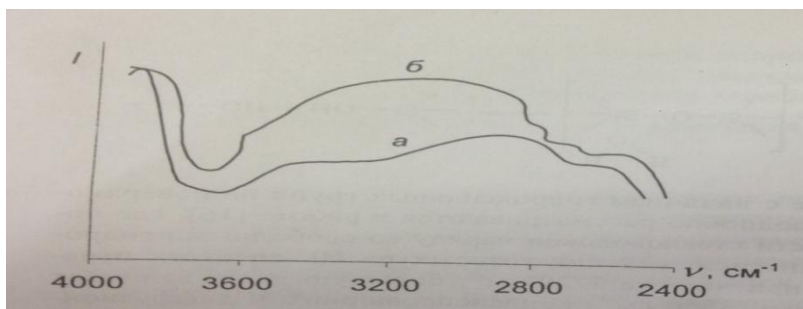


Рис 1.7. ИК-спектры диффузного рассеяния кварцевых волокон:

а) исходное состояние; б) после термообработки при  $530^{\circ}\text{C}$ .

Изучение элементного состава тонкого поверхностного слоя магниевоалюмосиликатных волокон вторичной ионной масс-спектрометрией показало, что для всех исследованных типов волокон концентрация щелочных элементов (Na, K) на поверхности увеличена по сравнению с "объемом" в 1.5-2 раза. При уменьшении количества щелочных оксидов в составе стеклянных волокон их поверхностный слой обогащается также еще и щелочноземельными элементами (Mg). Для всех типов исследованных магниевоалюмосиликатных волокон наблюдается уменьшение содержания в поверхностном слое титана.

Согласно полученным данным на поверхности магниевоалюмосиликатных волокон присутствуют гидроксильные группы, связанные водородной связью с основными атомами кислорода, по-видимому, при атомах магния и изолированные ОН-группы. О наличии первого типа гидроксильных групп свидетельствует низкое ( $3610\text{ см}^{-1}$ ) значение частоты максимума полосы поглощения колебаний поверхностных ОН-групп (для кварцевых волокон оно составляет  $3680\text{ см}^{-1}$ ), а также повышение температуры обратимого изотопного

(H/D) обмена до 573 К. Изолированные OD - группы на поверхности магневоалюмосиликатных волокон удалось детектировать только после предварительной обработки при 673 К и изотопного обмена водорода поверхностных гидроксильных групп на дейтерий при 298 К. Смещение в область низких температур максимума термодеструкции триметилсилильных групп на поверхности магневоалюмосиликатных волокон по сравнению с кварцевыми волокнами свидетельствует о присутствии на поверхности магневоалюмосиликатных волокон более кислотных, чем силанольные, гидроксильных групп. Повышение кислотности могут обуславливать мостиковые гидроксильные группы (силанольные группы, координированные тригонально) и атомы алюминия. Отсутствие соответствующих им полос поглощения в ИК-спектрах магневоалюмосиликатных волокон может быть объяснено малой концентрацией и низкой термостойкостью (до 473 К) этих поверхностных активных центров.

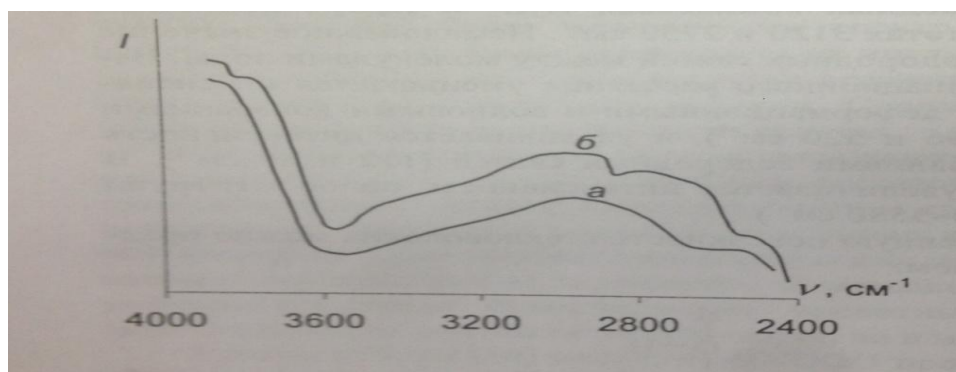


Рис. 1.8. ИК-спектры диффузного рассеяния волокон VM-1:

а) исходное состояние; б) после термообработки при 530°C.

В работе [91] разработан метод определения концентрации силанольных групп Si-OH на поверхности аморфного кремнезема с помощью вторичной ионной масс-спектропии (SIMS) - анализ нейтрального пучка в зависимости от температуры образца. Значение поверхностной концентрации гидроксильных групп в диапазоне 0.7-4.1 OH/нм<sup>2</sup> были определены.

Авторами были проведены исследования также по изучению поверхности стеклянных волокон типа Е и А методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [99]. Три образца из стекловолокна были исследованы: 0,5 мкм диаметр моноволокна микропористой структуры (99,9% SiO<sub>2</sub>; Johns Manville, Inc.), с диаметром 8 мкм А - стекловолокна (72,8% SiO<sub>2</sub>, 13,9% Na<sub>2</sub>O, 8,8% CaO, 4,5% других оксидов; PPG Industries, Inc.) и Е-стекловолокна 8 мкм диаметр (54% SiO<sub>2</sub>, 14% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 23% CaO, 3% других оксидов, PPG Industries, Inc.). Поверхностные концентрации гидроксильных групп соответственно составили:

кремнезем 1,23 OH/нм<sup>2</sup>

А- стекловолокно-0,78 OH/нм<sup>2</sup>

Е-стекловолокно 1,31 ОН/нм<sup>2</sup>

Тот же метод был использован в работе [100,101] при изучении влияния концентрации бора в Е-стекловолокне на поверхностную концентрацию ОН/нм<sup>2</sup>. Определены значения в диапазоне 0.5-1.44 гидроксильных групп/нм<sup>2</sup>. Наибольшая величина была получена при безборном в составе стекла. Увеличение концентрации бора приводит к снижению поверхностной концентрации гидроксильных групп на поверхности стекловолокон приблизительно на 50% [102].

В работе [103] выполнялось изучение плотности силанольных групп на поверхности стекла с измерением краевого угла смачивания. Метод оценивает взаимодействие между поверхностью стекловолокна и водой, удерживаемой за счет водородных связей. Поверхностная плотность гидроксильных групп была рассчитана как 2,5 ОН/нм<sup>2</sup>.

Используя значения краевого угла смачивания при взаимодействии между водой и незаряженной поверхностью Е-стекловолокна получены значения 2,3 и 1,7 ОН/нм<sup>2</sup> до и после термообработки при 600 °С, соответственно [104,105].

Анализ цитируемой литературы позволяет сделать однозначный вывод о зависимости свойств поверхности стеклянных волокон от состава стекол из которых они произведены. На поверхности стекловолокон различают несколько типов адсорбционных центров отвечающих за адгезионное взаимодействие. К ним относятся протонодонорные или брэнстедовские кислотные центры, электроноакцепторные или льюисовские (основные центры). Кислотные брэнстедовские центры относят к силанольным группам, возмущенным адсорбцией воды. По реакционной способности все поверхностные гидроксилы можно разделить на три группы: терминальные силанольные группы (3740–3750 см<sup>-1</sup>); вицинальные силанольные группы, связанные слабой водородной связью (3640–3680 см<sup>-1</sup>); вицинальные силанольные группы, связанные сильной водородной связью (3450–3550 см<sup>-1</sup>).

### **1.3. Теоретические основы и современные подходы к выбору основных компонентов силановых замасливателей**

Все производимые для промышленности композитов стекловолокна подвергаются процессу замасливания. Без замасливателя волокно быстро изнашивается в процессе переработки, и не удастся произвести волокнистый материал. Кроме того, замасливание обеспечивает улучшение механических свойств, таких как прочность на разрыв и стойкость к ударным нагрузкам, повышение усталостных характеристик и стойкость к действию химических веществ, а также способность волокон к текстильной переработке.

Крупнейшими потребителями замасливателей являются производители стекловолокна. Во всем мире годовой объем производства полимерных композиционных материалов составляет почти 10 миллионов тонн, при этом на долю стекловолокна приходится около 95% от общего количества армирующих материалов в промышленности композитов, по информации профессора Джеймса Л. Томасона, Университет Стратклайда (Глазго, Шотландия, Великобритания) [226].

Мировой журнал «Composites World» опубликовал оценку топ-менеджеров мировых лидеров - производителей стекловолокон о значении процесса поверхностной обработки волокон замасливателями, назвав процесс поверхностной обработки «тюнингом», а замасливатели – «умными» [114]. Один из крупнейших производителей стекловолокна в мире Фирма Aliances. (Шелби, штат Северная Каролина, США). Они используют диоксид кремния (SiO<sub>2</sub>) и оксиды металлов в технологии плавления в печи при 1450°C и дальнейшем формовании волокон через фильерные питатели. Замасливатель наносят на волокно сразу после того, как нить выйдет из фильеры. «Мы наносим покрытие на цилиндрическую поверхность, диаметром 10-20 мкм при движении со скоростью, близкой 100 миль в час [160 км в час], объясняет Джеймс С. Уотсон - заместитель директора по науке и технологии стекловолокна PPG Industries, и мы делаем это 24 часа в сутки, 7 дней в неделю, 365 дней в году. Мы никогда не останавливаемся» [114].

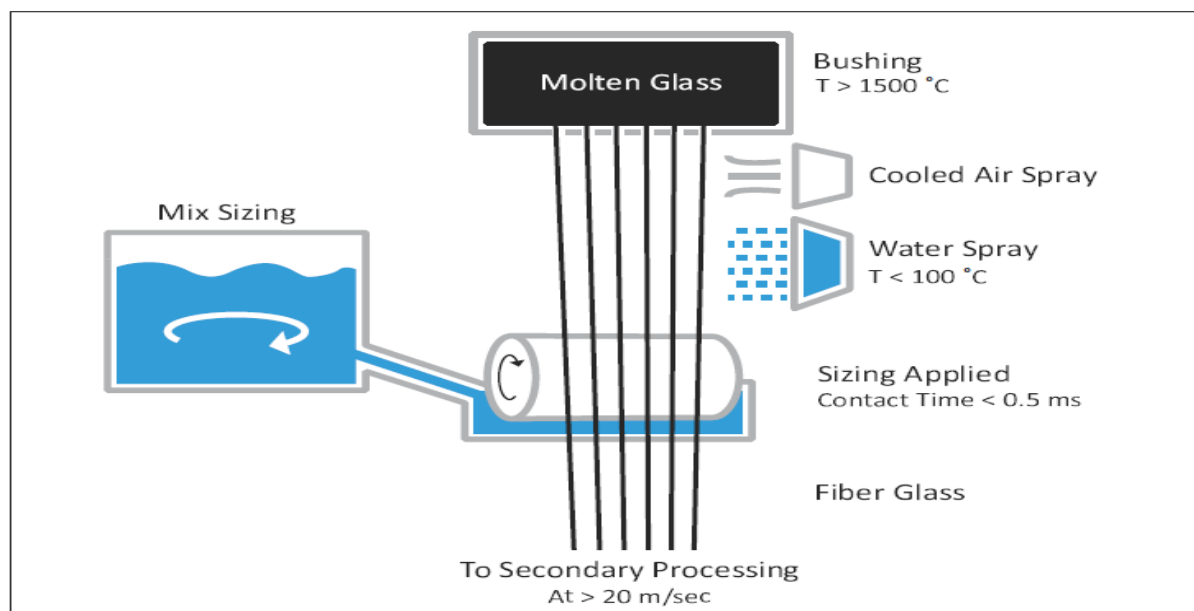


Figure 1: Diagram showing sizing application during fibreglass manufacture.

Рис. 1.9. Схема выработки стекловолокна [114].

Он также замечает, что после нанесения замасливатель остается на волокне и выполняет свои функции на всех последующих этапах процесса производства стеклолокнистого материала, в процессе изготовления текстильного изделия и до

изготовления композита. С точки зрения общего композиционного материала, замасливатель может составлять всего лишь 0,2-0,3% от массы конечного продукта, но он имеет значимое влияние на производительность при выработке волокон и их характеристики.

Определение замасливание описывает, соответственно, само покрытие, и процесс нанесения покрытия - замасливание как нанесение материала на поверхность, чтобы заполнить поры, чтобы сгладить их и уменьшить поглощение, с дальнейшим нанесением клея или покрытия; или иным образом с целью модифицирования поверхности.

Химическая обработка поверхности направлена в первую очередь для защиты волокна за счет снижения трения в ходе выработки и предотвращения травмирования волокон во время изготовления волокнистых материалов. Во-вторых, она обеспечивают совместимость между волокном и матрицей смолы в композите. В частности, замасливатель обеспечивает передачу нагрузки через границу волокно/смола.

"Замасливатель контролирует процессы на границе раздела между стекловолокном и смолой и, следовательно, оптимизация состава замасливателя дает лучшую совместимость между стеклом и смолой. Хорошая совместимость на границе раздела фаз приводит к улучшению механических характеристик полимерного композита, объясняет Кристофер Скиннер, директор по продуктам для стратегической маркетинговой группы производителя стекловолокна Owens Corning (ОС, Толедо, Огайо, США) [112].

Замасливатель, в первую очередь, содержит пленкообразователь, как правило, химически подобный матрице смолы, и связующий агент, в качестве которого практически всегда используют органический силан в виде сложной смеси химических веществ, которая обеспечивает совместимость неорганических стекловолокон с органической матрицей смолы. Силановый агент действует в качестве праймера, который позволяет нанести пленкообразователь на волокно, а также обеспечивает совместимость с полимерной матрицей.

Уотсон отмечает, что силаны представляют собой основной модификатор при химической обработке стекловолокон. «При требовании увеличения температуры эксплуатации композита, более высокой прочности, более длительного срока жизни, более высокой производительности и других характеристик, мы должны спросить себя, есть ли лучшие функциональные молекулы силана, которые могут быть использованы для достижения этих свойств - несмотря на то, что они дороже традиционных марок» [113].

Сегодня мало видов замасливателей – одну формулу используют для разных целей, считает Стив Бассетти, менеджер по глобальному маркетингу, волокна и композиты поставщика замасливателей для волокна фирмы Michelman (Цинциннати, Огайо, США). «Несколько ключевых переменных должны быть поняты в процессе отбора замасливателей»,

говорит он, расширяя тему: «Очевидно, что только определенным способом модифицированное волокно может быть эффективно введено в смолу, будь то сложный полиэфир, или эпоксидная смола, или полипропилен, нейлон или другое полимерное связующее» [116].

Фаусто Пеллегрини, менеджер по работе с ключевыми клиентами и руководитель группы Aliancys AG (ранее DSM Composites, Шаффхаузен, Швейцария) говорит, что, например, Aliancys работает над замасливающими композициями для превосходной смачиваемости и совместимости с новыми бесстирольными смолами. "Часто", объясняет он, "замасливатели для стиролсодержащих реактопластов не работают хорошо при использовании стирольной смолы, которая основана на метакрилатных растворителях и их производных."

Во-вторых, говорит Бассетти, замасливатель должен отличаться если он используется для рубленого волокна или для ровинга, а также в зависимости от технологии переработки в композит – намоткой изделий или компрессионного формования листа прессматериала (SMC).

Уотсон из компании PPG говорит: "Важной тенденцией в последние 5 или 10 лет стало расширение ассортимента в видах составов стекол, в дополнение к традиционным E-стеклам прибавились более коррозионностойкие ECR-стекла и высокомодульные стекла." «Замасливатели в реагируют на изменения в составе стекол и сопутствующих изменений в поверхности волокна, и должны быть разные для обеспечения совместимости с антикоррозийными стеклами, стеклами с низким содержанием бора или высокомодульных стекол для лопастных ветровых турбин» [114].

Фирма Aliancys разрабатывает замасливатели для определенных процессов формования полимерных композитов, таких как высокоскоростная пултрузия и намотка, направленные на сокращение времени производства и потребления энергии. Разработчик должен учитывать при выборе рецептуры и среды, в которых будет эксплуатироваться композит - автомобильный салон, детали под капотом, электронный компонент ноутбука, ветровые лопастные турбины или один из множества других применений на рынке. Это включает в себя проблему выбора компонентов замасливателя. Химик компании Пеллегрини считает, что замасливатели на основе низкой молекулярной эпоксидной смолы были успешно использованы в течение многих лет для изготовления ветровых турбинных лопастей и других применений. Лопасты становятся длиннее, увеличение выходной мощности турбины требует увеличения прочности, жесткости и усталостной прочности лопастей из стекловолокна и, соответственно, разработку замасливателей нового поколения [114].



Производители лопастей инвестируют "невероятное количество денег в технологическую оснастку" скажем для лопасти длиной 75 м. А потом "они поместили более 40 тонн стекловолоконного материала в форму и наполнили ее смолой. И вот в этот момент крайне важна реакционная способность компонентов замасливателя и выбор их является ключевым фактором в замасливающих инновациях," говорит Скиннер. При этом граница волокно/смола является ключевым фактором общего успеха производства стеклопластиковой лопасти и эксплуатации ветрогенерирующей установки. "Итак, фирма Aliancys развивает межфазную науку, чтобы повысить производительность стеклопластиковых конструкций" [114].

Промышленность ежегодно уверенно увеличивает потребление стекловолокна и композитики требуют новых замасливателей, с учетом оптимизации, подходящих для конкретного применения. Для линии замасливателей фирмой Мишелман зарегистрировано применение флагманских продуктов, торговой марки Hydrosize. Новейшие продукты для замасливателей ориентированы на конкретные применения, в большинстве для производителей стеклонеполненного полипропилена, который обеспечивает низкие выбросы ЛОС в салонах автомобилей или поставщиков армированного полиамида, который может понадобиться для обеспечения более высокой химической и коррозионной стойкости изделий из композита [114].

"В области композитов, как правило, виден ежегодный прирост на 4-5%", основанный на хорошо документированной замене традиционных изделий из дерева и металла на композиты с целью снижения веса и/или предотвращения коррозии. Законодательство REACH Европейского союза принято в целях защиты человека и окружающей среды от рисков, связанных с воздействиями некоторых химических веществ, а также проведения разработки составов замасливателей. Речь идет не только о низколетучих органических соединениях в составе замасливателей, но и о узкоспециализированных химических веществах, которые используются в замасливателе для получения специфических эффектов. "Законодательство REACH определяет возможность применения химических веществ," указывает Скиннер. Так что большой проблемой для химических замасливателей является законодательство. Другими словами, "Как мы продолжаем внедрять инновации и реагировать на корпоративную социальную ответственность?"

Пеллегрини отмечает, что результатом усилий R&D Aliancys является отсутствие в составах замасливателей летучих органических соединений для уменьшения воздействий на окружающую среду, замасливатели отвечают новым европейским требованиям для компонентов, находящихся в контакте с человеком.

"Горячая точка" замазливателя – в прямом и переносном смысле - это автомобильные применения под капотом, где присутствуют высокие температуры и агрессивные жидкости, такие как этиленгликоль (в антифризах), а также другие горячие жидкости "выдвигают жесткие требования к конструкции из стеклопластика" говорит Уотсон из компании PPG. "Замазливатель может обеспечить эксплуатационные требования, особенно при высоких температурах и реакциях гидролиза." Лучшие смолы для этой экстремальной среде, как правило, являются термопласты. Это нейлон (полиамид), полипропилен и термопластичный полиэфир, с ограниченным объемом в поли-диэфиркетоне (PEEK), полифениленсульфида (ПФС) и полиарилэфиркетоне (PAEK) смол.

Новые технологии также будут требовать индивидуальных и улучшенных составов замазливателей для достижения наилучших функций. Например, новые способы использования непрерывного волокна или создание дополнительной прочности в композите – это процессы, которые требуют использования термопластичных препрегов или органолистов (сильных, легких непрерывно армированных термопластичными структурными компонентами) и термопластичных смол для литьевого прессования (RTM) - создает новые возможности для оптимизации поверхности обработанной замазливателем и совместимости волокно/матрица. Фирма Мишелман (США) активно работает над разработкой новых пленкообразователей для замазливателями для выполнения технических требований и достижений [114].

Силаны и другие компоненты замазливателя, такие как диспергаторы и эмульгаторы, разрабатываются в химической промышленности производителем Evonik (Эссен, Германия). Компоненты, которые отличают продукт одного производителя волокна из сопоставимых волокон, полученных другим производителем, являются собственностью и защищаются патентами. "Замазливатель для волокон – всегда «ноу-хау» производителя армирующих волокон," говорит Стефан Шпренгер, старший менеджер по развитию рынка композитов и облегченной конструкции Evonik's Business Line Interface&Performance group,- «Так что было заметным исключением, когда Фирма Aliancys упомянула, что их команда работает над улучшением модификации поверхности стеклянных волокон, добавляя частицы нанокремнезема (SiO<sub>2</sub>) к коммерческому замазливателю в количестве <1 мас %"[114].

"Когда циклические силовые воздействия прикладывают к армированному волоконном композиционному материалу или происходит внезапное воздействие, в матрице смолы могут образовывать микротрещины, и с течением времени, трещина распространяется через матрицу и вдоль волокна". Тестирования показали, что ударная вязкость и усталостные характеристики стекло- или углеродного волокнистого композиционного материала могут быть значительно улучшены путем добавления "малых уровней водной эмульсии

эпоксидной смолы, содержащей нанокремнезем в составе, торговой марки Nanorox». Повышение усталостных характеристик на 30-40% было достигнуто при испытаниях в одном направлении композита армированного стекловолокном и углеродными волокнами, модифицированными такой эпоксидной эмульсией. Это научно-техническое решение может привести к значительному увеличению производительности винтовых лопастей несущего винта для преобразования энергии ветра. Nanorox была испытана с использованием матриц на основе эпоксидных смол. Шпренгер и его команда исследуют его использование с ненасыщенными полиэфирными и виниловыми матрицами эфирных смол. Шпренгер считает, что Nanorox это настоящий прорыв для производителей замасливателей. Он предполагает жизнеспособным применение с любыми термореактивными связующими, а, возможно, и с термопластичными смолами [114].

Одни и те же частицы нанокремнезема также могут быть использованы для модификации матрицы смолы, которая могла бы достичь еще большего улучшения деталей, таких как автомобильные композитные листовые рессоры. «Изменение матрицы происходит с увеличением цены, и это может повлиять на скорость внедрения и самого процесса производства. Добавление его к замасливателю является экономически эффективным решением для улучшения производительности с точки зрения затрат в критически важных применениях, таких как лопасти ротора или автомобильные детали массового производства [114].

В течение многих лет полимерные композиты боролись за лидирующее место в автомобильной, авиационной, строительной, трубопроводной и других отраслях с вполне комфортными ранее материалами из бетона, дерева или металла. Замасливатель играл ключевую, часто незапланированную роль в успешном замещении устаревших материалов на стекловолоконные армирующие материалы. Но даже в самых успешных случаях замены традиционных конструкций, производители и конечные пользователи хотят гораздо больше, чем просто замена. Они хотят, армированные волокнами полимеры с еще большей прочностью, жесткостью и коррозионной стойкостью по сравнению с устаревшими материалами. И они хотят высокой производительности формования стеклопластиков.

Может производители волокна и разработчики рецептур замасливателей действительно достигнут повышения производительности формования композитов, как это их клиенты требуют. Химики хорошо осведомлены о необходимости, и они, безусловно, согласны на этот вызов. Технические требования формулируют научным сотрудникам, которые выполняют разработку замасливателей, чтобы сделать специализацию реальностью, создавая новейшие, а также усовершенствованные и оптимизированные промышленно-используемые составы для удовлетворения потребностей промышленности[114].

Резюмируя, поверхность стеклянных волокон в процессе вытяжки покрывается замасливателем для:

- предупреждение взаимного трения волокон;
- склейки их в нить;
- для покрытия поверхности пленкой, предохраняющей от разрушения во время переработки на текстильном оборудовании;
- для препятствия образования и накопления статического электричества [118-120].

Указанные свойства обеспечивает группа текстильных замасливателей, в основе которой лежат крахмально-масляные замасливатели.

Силановыми принято называть замасливатели, которые кроме вышеперечисленных требований должны:

- совмещаться со смолой, предназначенной для изготовления стеклопластиков, обеспечивая высокую адгезию между стекловолокном и полимером;
- в зависимости от целевого назначения армирующего стекловолокнистого материала сообщать ему определенные свойства: твердость, мягкость, способность к измельчению рубкой, рассыпаемость и пр.

Составы этой группы замасливателей гораздо более сложны и имеют более конкретные назначения [224,232,234].

При разработке силанового замасливателя необходимо, в первую очередь, руководствоваться специфическими требованиями, предъявляемыми к конкретному армирующему материалу, для которого предназначается разрабатываемый замасливатель [271]. Так, технологические замасливатели, разработанные для ровингов, непригодны к использованию их при выработке крученых комплексных нитей и тканей. Замасливатели, предназначенные для выработки стеклянной нити с целью получения изделий на основе намоточного ровинга не обеспечивают требований к рассыпающимся ровингам. Все это обуславливается разными деформациями нагрузками и воздействиями, которые претерпевает нить в процессе ее переработки.

Компоненты замасливателя принято условно делить на основные и вспомогательные. Основными компонентами силанового замасливателя считают аппреты, пленкообразователи и поверхностно-активные вещества - смазки. Основные компоненты обеспечивают выполнения потребительских требований.

В роли вспомогательных используют вещества, которые улучшают свойства основных компонентов и обеспечивают технологичность замасливающих составов как в исходном состоянии, так и при переработке. Так, пластификаторы служат для придания эластичности пленке, образуемой пленкообразователем; эмульгатор обеспечивает

устойчивость дисперсий ряда компонентов; антистатик препятствует образованию статического электричества.

В зависимости от природы полимерной матрицы композиционного материала выбирается аппрет. Так, под полиэфирные связующие применяются силаны с непердельными двойными связями, под эпоксидные – силаны с эпокси- и аминогруппами, под фенольные и эпоксифенольные – аminosиланы и фенилсиланы, под меламиновые и полиамидные – аminosиланы.

В качестве пленкообразователя в составах замасливателей для ровингов применяются в основном ПВАД, ПВС или их сочетания с другими пленкообразователями. Как правило, концентрация клеящих (пленкообразующих) веществ в замасливателях для намоточных ровингов существенно ниже, чем в замасливателях для рассыпающихся ровингов. Физико-механические свойства пленок ПВАД не обеспечивают защиту поверхности стеклянного волокна в процессе кручения нитей, поэтому в мировой практике этот пленкообразователь не применяется в составах замасливателя для крученых нитей и тканей. В этом случае в качестве клеящих веществ и пленкообразователей используются, как правило, крахмал и крахмалопродукты.

Замасливатели, используемые в отечественной промышленности и предназначенные для стекловолокна, армирующего терморреактивные, термопластичные смолы и эластомеры, представлены в работах [118-120].

### Роль аппрета в межфазных явлениях в стеклопластике

Накопленные к настоящему времени знания [3,43.78] позволяют предположить, что основная роль связующего звена на границе раздела между армирующим материалом и полимерной матрицей принадлежит аппретам. Промышленные силановые аппреты имеют общую формулу  $X_3Si(CH_2)_nY$ , где  $0 \leq n \leq 3$ ; X – гидролизуемая группа при атоме кремния; Y – органическая функциональная группа, обеспечивающая совместимость с данной смолой [121,123].

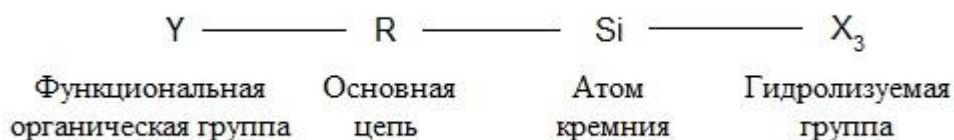
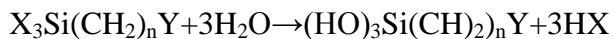


Рисунок 1.10. Строение органофункционального силана

Полифункциональная структура органосиланового аппрета, предусматривающая наличие в нем двух типов функциональных групп: одну химически активную, по которой аппрет взаимодействует с полимерным связующим, и три легкогидролизуемые

алкоксигруппы обеспечивает адгезионный эффект термореактивного связующего к стеклонаполнителю и его сохранение после действия воды [107]. Поскольку силановые аппреты наносят на стеклянные волокна в основном из водных растворов, наличие гидролизуемых групп необходимо только для образования промежуточных силанолов.



Последние, как принято считать, взаимодействуют с поверхностными гидроксильными группами наполнителя. Таким образом, молекула аппрета как бы играет роль связующего звена между поверхностью наполнителя и макромолекулы полимера, что и определяет повышение адгезии между ними. Поскольку в результате взаимодействия алкоксисилановых групп аппрета с поверхностными гидроксильными группами стеклонаполнителя должна образовываться гидролитически стойкая Si-O-Si-связь, то действие воды, как считалось, не должно снижать прочность адгезионной связи [43].

Теория, предложенная Плюдеманом [122], включает в себя основные положения теории химической связи, связанного слоя и деформируемого слоя. Согласно теории, обратимое разрушение и восстановление напряженных связей между аппретом и стеклом в присутствии воды допускают релаксацию напряжений без ухудшения адгезии. Несмотря на многообразие мнений, теория химической связи в несколько измененном виде все еще остается единственной широко распространенной теорией, на основе которой производится соответствующая обработка стекловолокна, обеспечивающая необходимые свойства поверхности раздела в волокнистых композитах.

В пользу химического взаимодействия между поверхностью стекловолокна и аппретом свидетельствуют исследования, проводимые с помощью электронной микроскопии. Авторам [124,125] удалось установить, что силановый аппрет наносится на волокна типа E в виде полислоя, причем это нанесение неоднородно. После экстрагирования аппретированных волокон органическим растворителем в аппарате Сокслета удаляется 80% нанесенного аппрета, а оставшаяся часть присутствует на поверхности в виде островков. Однако установить, что представляет собой пространство между островками – чистое стекло или мономолекулярную силановую пленку – авторам не удалось. Исследование структуры пленки аппрета на поверхности пирексных блоков радиоизотопным методом [125], используя в качестве аппрета АГМ-9 с мечеными атомами  $C^{14}$ , позволило более точно интерпретировать данные предыдущей работы, полученные на стекловолокне и установить наличие на поверхности мономолекулярного хемосорбированного слоя. Таким образом, пленка аппрета на поверхности стекловолокна состояла из трех фракций:

- основная фракция (98%) – гидролизированный, физически адсорбированный силан;

- хемосорбированный слой аппрета (10 монослоев), удаляющихся кипячением в воде в течении 3-4 часов;

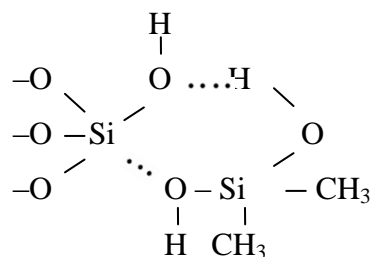
- мономолекулярный, остающийся после кипячения в воде слой аппрета [125].

Работы по исследованию поверхности твердых тел, в частности поверхности стеклянных волокон, с применением в качестве метода исследования ЯМР и ИК-спектроскопии с ФУРЬЕ-преобразователем активно проводились начиная с 1980-х годов.. С помощью этих методов удалось установить наличие на поверхности оксида кремния силановых связей с силаном [126].

Методы были использованы для установления характера и закономерностей поведения кремнийорганических соединений – модельных и используемых в качестве компонентов силанового замазливателя. на поверхности стеклянного волокна.

В работе [71] в качестве моделей аппретов исследованы триметилсиланол, триметилэтоксисилан, диметилдиэтоксисилан. Установлено, что триметилэтоксисилан взаимодействует с поверхностью волокна при температуре выше 50 °С. Триметилсиланол хемосорбируется в этих же условиях при температуре выше 200 °С. Это может быть связано с необходимостью разрушения водородной связи для достижения хемосорбции силанов. Во взаимодействии, по-видимому, участвуют изолированные гидроксильные группы.

При исследовании аппретирования волокон диметилдиэтоксисиланом из водно-ацетонового раствора показано, что продукты гидролитической поликонденсации диметилдиэтоксисилана хемосорбируется на поверхности волокна уже при комнатной температуре. Это может быть объяснено образованием в растворе переходного комплекса с пентакоординационным кремнием поверхности:



Зависимость количества хемосорбированного полидиметилсилоксана на поверхности кварцевого волокна от температуры, по данным термодесорбционной масс-спектрометрии, имеет экстремальный характер. Максимум хемосорбции при 100 °С вызван, по-видимому, тем, что при температуре ниже 100 °С скорость активных центров поверхности с продуктами реакции гидролитической поликонденсации диметилдиэтоксисилана низка, а выше 100 °С – идут перегруппировочные процессы с образованием из линейных хемосорбированных

олигомеров циклических полидиметилсилоксанов, не имеющих ковалентной связи с поверхностью.

Снижение рН раствора модельного аппрета от 6,8 до 3,0 приводит к увеличению количества хемосорбированного модификатора. Это, по-видимому, связано с каталитическим влиянием уксусной кислоты как на процесс дальнейшей поликонденсации продуктов гидролитической конденсации диметилдиэтоксисилана в растворе, так и их взаимодействие с силанольными группами волокон.

Далее было изучено поведение на поверхности стекловолокна кремнийорганического соединения, реально используемого в составах замазливателя АГМ-9.

Как показали исследования аппрет АГМ-9 эффективно адсорбируется на поверхности стекловолокна уже при комнатной температуре. Основным продуктом, выделяющимся с поверхности аппретированного волокна, термообработанного при температурах 15, 50 и 100 °С, является уксусная кислота. Наиболее вероятными центрами адсорбции молекул  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в структуре аппретирующего покрытия являются аминогруппы, а также неконденсированные силанольные группы.

Методика нанесения аппрета, используемая в проводимых исследованиях, обеспечивала практически полный гидролиз этоксигрупп АГМ-9, а условия подготовки аппретированных образцов характеризовались высокой степенью конденсации гидроксильных групп в структуре пленки. Тот факт, что для полного удаления  $\text{CH}_3\text{COOH}$  необходим подъем температуры до 150-200 °С, свидетельствует о высокой энергии связи молекул уксусной кислоты с поверхностью. По-видимому, на поверхности аппретированных волокон образуется довольно толстый слой полимера со сшитой структурой, в которой «растворяются» и прочно удерживаются молекулы уксусной кислоты.

Для образцов, обработанных при температурах 15, 50 и 100 °С, количество пропиламина выделяющегося по реакции одинаково. Это означает, что термообработка пленки аппрета, нанесенной на поверхность кварцевых и алюмоборосиликатных (из стекла типа Е) волокон до 100 °С сохраняет аминопропильные группы в структуре аппрета. Термообработка при 200 °С более, чем на порядок уменьшает выделение н-пропиламина. Это свидетельствует о том, что в процессе термообработки на воздухе происходит, по-видимому, термоокислительная деструкция аминных или аминопропильных групп. Возможно также, что дезактивация аминогрупп происходит за счет их химического взаимодействия с молекулами уксусной кислоты:

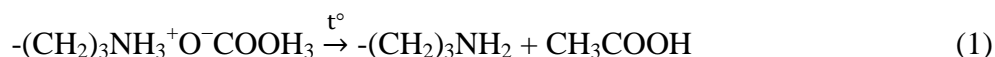
Следует отметить, что не обнаружено существенных отличий в поведении термодесорбционных кривых, соответствующих покрытиями из аппрета АГМ-9 на



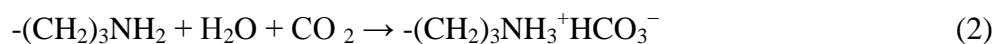
алюмоборосиликатных (типа Е) волокнах по сравнению с покрытиями, полученными при тех же температурах обработки на кварцевых волокнах.

Это означает, что все закономерности, рассмотренные выше, в равной степени справедливы как для образцов кварцевого, так и более широко используемого в производстве композиционных материалов алюмоборосиликатного стекловолокна типа Е. По-видимому, влияние строения поверхности волокна заметно только в тонком при поверхностном слое аппрета [71].

Исследование дезактивации органофункциональных групп аппретов АГМ-9 и А-174 проводили методом ИК-спектроскопии МНПВО в «тонких» и «толстых» пленках на рабочей (германиевой призме). ИК-спектр исходной «тонкой» пленки АГМ-9 свидетельствует о том, что аминогруппы находятся в ацетатной форме. Термообработка пленки аппрета на воздухе при 100 °С в течение одного часа приводит к разложению этих солей по схеме:



Образовавшаяся аминогруппа является активной и взаимодействует с углекислым газом и водой воздуха с образованием карбонатов.



Дальнейшее увеличение температуры обработки «тонкой» пленки АГМ-9 на воздухе до 200 °С приводит к значительным изменениям в спектре. Исчезают полосы поглощения, обусловленные колебаниями аминогрупп в различных соединениях, и появляется полоса валентных колебаний С=С-связей. Все это свидетельствует о прохождении деструкционных процессов с дезактивацией – аминопропильных групп аппрета и образованием непредельных радикалов в органическом обрамлении кремнийкислородного скелета [71].

Исследование дезактивации аминопропильных групп АГМ-9 при нагревании в «толстой» пленке показало, что в ее спектре отсутствуют какие-либо видимые изменения после термообработки при 100 °С. Увеличение температуры обработки пленки до 150 °С приводит к разложению солей аминов с образованием амидов. Изменения ИК-спектра 1300-900 см<sup>-1</sup> при нагревании в интервале температур 25-200 °С для «толстых» пленок аналогичны изменениям в «тонких» пленках.

Полученные данные позволяют полагать, что в реальном случае с эпоксидной полимерной матрицей взаимодействуют не аминогруппы, а амидные, реакционноспособные по отношению к эпоксигруппам.

Исследование дезактивации метакрилоксипропильных групп А-174 в процессах термодеструкции методом МНПВО обнаружило большую термостойкость метакрилатной

группы в А-174 по сравнению с аминопропильной АГМ-9. Показана высокая стабильность силанольной формы метакрилсилана в пленке. Лишь снижение рН водного раствора А-174 до 4,8 интенсифицирует поликонденсационные процессы [267].

Таким образом, данные из приведенных выше работ непосредственно указывают на возможность химического взаимодействия твердой стеклянной подложки с силановым аппретом с образованием ковалентной связи.

В составах замазливателей, используемых промышленно для производства непрерывных стекловолокон для армированных высокопрочных стеклопластиков широко применяются замещенные триалкоксисиланы - соединения, имеющие общую формулу  $\text{RSi}(\text{OR})_3$  [127]. Теория химической связи чрезвычайно упрощает представление о структуре связующего и адсорбированной силановой пленки, которая рассматривается как мономолекулярный слой адсорбированного силанового мономера. В действительности пленка редко представляет собой монослой и обычно адсорбируется в виде силоксанового полимера. Силановая пленка предотвращает или компенсирует неполную полимеризацию смолы на поверхности раздела. Контакт смолы с низкой плотностью с силоксановой пленкой может привести к уплотнению смолы и тем самым воспрепятствовать проникновению воды. Силановое покрытие также способно инициировать полимеризацию смолы. Полимеризация ускоряется, если органофункциональные группы силана реакционноспособны по отношению к связующему или пленки способны селективно адсорбировать компонент связующего, который вызывает реакцию полимеризации [140].

Реакционная способность силанов по отношению к поверхности стеклянных волокон:

- образование мостиков из поперечных связей вблизи поверхности;
- удаление воды с поверхности;
- физическую адсорбцию;
- возникновение водородной или ковалентной связи с поверхностью;
- защитную роль силана по отношению к поверхности; «залечивание» микротрещин, предотвращение появления дефектов, ингибирование коррозии, предохранение от воздействия воды.

Реакционная способность силанов по отношению к органической составляющей композита:

- улучшение смачиваемости полимера;
- увеличение шероховатости поверхности раздела;
- образование граничного слоя, уменьшающего напряжения, которые возникают в материале;

- образование слоя, препятствующего доступу воды;
- улучшение «совместимости», или диффузионное связывание;
- появление химической (ковалентной) связи [134].

Принципиальное различие среди органофункциональных силанов, используемых в качестве модификаторов стеклянных волокон для армирования полиэфирных, эпоксидных смол и их вариаций состоит в природе органофункциональных групп. В патентах мировых производителей непрерывных стеклянных волокон приведены некоторые из применяемых в настоящее время в промышленности кремнийорганических аппретов. Каждый из них используется со смолой определенного типа [128-133].

Большинство органофункциональных силанов, применяемых сегодня в промышленности имеют ряд общих характеристик, которые могут быть суммированы следующим образом :

- органофункциональная группа относительно мала;
- имеется только одна функциональная группа или полифункциональность органической части силана;
- имеется одна силильная группа с двумя или тремя способными к гидролизу алкоксильными группами.

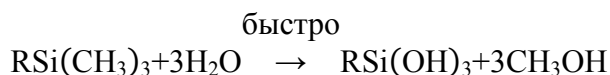
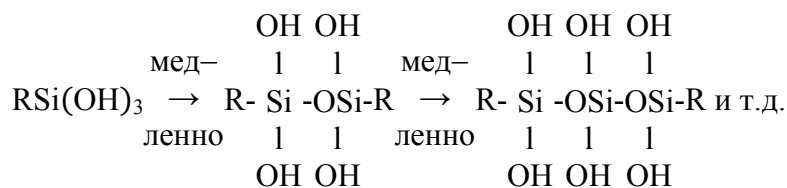
Исследование аппретов в последние годы развивается в следующих направлениях с привлечением новейших спектральных и других методов:

- изучение превращений молекул аппрета вне контакта с компонентами полимерного материала;
- исследование поведения молекул аппрета на поверхности наполнителей и действие воды на аппретирующий слой;
- изыскание возможности повышения эффективности известных аппретов и
- пути создания новых, обладающих универсальными действием по отношению к различным типам матриц и минеральных наполнителей, обеспечивая широкий комплекс ценных свойств материала: технологичность, высокие физико-механические показатели и повышенные эксплуатационные характеристики. Рассмотрим некоторые свойства традиционных представителей этого класса соединений, активных для армирования эпоксидных связующих.

Превращения аппретов в водном растворе. Известно [146], что состав разбавленных растворов силановых аппретов зависит от природы функциональной группы при атоме кремния

и рН раствора. Нейтральные силановые аппреты (где – метакрилокси-, глицидокси-, винил-, хлорсиланы и др.) обычно растворяют

в разбавленной уксусной кислоте (pH=4), где они быстро гидролизуются в силантриолы и затем медленно конденсируются в олигомерные силоксаны. Мономерные и низкомолекулярные олигомерные силоксаны растворимы в воде, а более высокомолекулярные олигомеры выпадают из раствора. Поэтому водные растворы силановых аппретов имеют ограниченную стабильность и должны использоваться в течение нескольких часов после приготовления. Так: если свежеприготовленный водный раствор винилтриметоксисилана содержит 82% мономера, 15% димера и 3% тримера, то к началу выпадения осадка в растворе содержится только 34% мономера, 23% димера, 30% тримера и 13% тетрамера [146].



Обычно применяемые для стеклянного волокна водные растворы аппретов состоят преимущественно из мономеров и димеров, однако на поверхности стекла продолжается конденсация аппретов с образованием нерастворимых в воде силоксанов. Существенно, что силанолы эффективны только до тех пор, пока остаются в водной фазе. Если перед нанесением на стекловолокно гидролизированные силанолы полностью сконденсированы в силоксаны, то они уже неэффективны как аппретов [144].

Водные растворы силанов, содержащие первичные аминогруппы, нестабильны; из них выпадают нерастворимые гели. В отличие от нейтральных силановых аппретов,  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан (А-1100) содержит первичную аминогруппу, которая катализирует процесс конденсации силанольных групп соседних молекул с образованием силоксанового олигомера. Добавление уксусной кислоты, связывающей аминогруппы, замедляет начальную стадию гидролиза А-1100 [149] и приводит к повышению содержания мономерных молекул силатриола по мере увеличения количества вводимой кислоты.

Склонность аппретов к самостоятельным превращениям вне контакта с наполнителем и связующим долгое время оставалась без внимания, а игнорирование этой особенности иногда приводило к некорректным выводам. В связи с этим представляется актуальным ряд работ [141, 142, 149], посвященных структуре и свойствам пленок из силановых аппретов. Для их получения  $\gamma$ -глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187) гидролизвали в воде в присутствии соляной кислоты. Отвержденные при 70°C пленки исследовали методами ИК-

спектроскопии, дейтерообмена и рефрактометрии. Оказалось, что процессы структурирования в пленках заканчиваются уже на ранней стадии отверждения. Низкое значение температуры стеклования наряду с невысокими величинами модуля их упругости при сжатии свидетельствуют о том, что отвержденный полимер имеет невысокую частоту сетки. По мнению авторов [141,142], аппрет, отверждаясь, образует циклосилоксановые структуры – восьми- и, предпочтительно, шестичленные. Циклы соединяются между собой короткими силоксановыми цепочками, образованными другими молекулами аппрета. Таким образом, силоксановый полимер имеет разветвленную и в какой-то степени сетчатую структуру.

Общей особенностью органосилоксановых пленок, как полученных из А-187 так и из А-1100 явилось наличие в них свободных гидроксильных групп, недоступных для дейтерообмена. Причину этого авторы усматривают в особенностях молекул отвержденного аппрета А-187, который содержит в своем составе пропиленовые цепи. Последние способны закручиваться в спирали вокруг силанольных групп, создавая стерические трудности для дейтерообмена. Авторы [149] дают другое объяснение сохранению остаточных гидрослов в пленке и недоступности их для дейтерообмена. Оно состоит в образовании двух внутримолекулярных водородных связей между аминогруппой  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана и одной из его силанольных групп. Об этом свидетельствует сильное смещение полосы amino- ( $2900-2850 \text{ см}^{-1}$ ) и гидроксильных ( $3150-3100 \text{ см}^{-1}$ ) групп в ИК-спектре, указывающем на их возмущение водородной связью.

Обобщая материал, можно утверждать, что до контакта с наполнителем молекула аппрета подвергается целому ряду превращений. Вначале идет ее гидролиз, затем ассоциация гидролизированных молекул (образование мицелл), затем их соконденсация с образованием олигосилоксанов. Условия аппретирования (величина рН раствора, длительность и температура обработки и др.), а также индивидуальные особенности строения молекулы аппрета (например, наличие активной по отношению к силанольным группам аминогруппы в А-1100), безусловно, будут влиять на химическую структуру поверхностного слоя аппрета на наполнителе.

Другим важным выводом из сказанного является то, что наиболее подходящими для поверхностной обработки наполнителей считаются аппретирующие растворы, в которых гидролиз алкоксильных групп завершен, а конденсация силанольных групп еще не началась [147]. В этом случае у аппрета больше возможностей проявить свои поверхностно-активные свойства: образовать на поверхности наполнителя хорошо ориентированные слои с повышенной когезионной прочностью. Как показывает эксперимент, для получения аппретирующего слоя наиболее регулярного строения непористые гладкие наполнители,

какими является стеклянное волокно, следует обрабатывать сильно разбавленными растворами аппретов.

Важнейшим вопросом теории и практики аппретирования является: каким образом удается аппрету обеспечивать высокую водостойкость стеклонаполненного материала.

В работах [122,143,146,147], посвященных физико-химическим исследованиям наполненных полимеров, аргументируется образование на межфазной границе слоя полимера с более высокой степенью отверждения и уплотненной структурой. Роль аппрета при этом, по-видимому, сводится к образованию на поверхности наполнителя соединений, которые, прочно удерживаясь на ней, повышают активность поверхности по отношению к полимеру, так как содержат функциональные группы, по которым может идти химическое взаимодействие с молекулами связующего. За счет этого степень отверждения полимера в граничных слоях возрастает, структура полимера уплотняется и жесткость повышается. Вероятно, благодаря уплотнению структуры полимерных пленок, прилегающих к поверхности наполнителя, и затрудняется проникновение воды к границе раздела [47].

Таким образом, аппрет активно влияет на формирование граничных слоев полимера, и в тоже время граничные слои, уплотняясь, защищают аппретирующий слой от действия молекул воды, вернее ограничивают действие последних так, что оно не переходит границ динамического равновесия гидролиз-конденсация. Отсюда – высокая водостойкость наполненных полимеров.

Существует и другая точка зрения относительно повышения устойчивости к воздействию влаги композиционного материала, поверхность стеклонаполнителя в котором обработана кремнийорганическим аппретом. В этом случае предполагают, что роль силановых аппретов состоит в том, что распределяясь по поверхности наполнителя и образуя на ней поверхностные слои сетчатых полиорганосилоксанов, они мешают молекулам воды образовывать на поверхности наполнителя пленки или капли. Хотя связи, возникающие между аппретом и наполнителем, подвержены гидролизу, тем не менее обратный характер этой реакции способствует сохранению свойств материала, пока сохраняется целостность межфазной границы «наполнитель-аппрет-полимерная матрица» [137].

Анализ литературы показывает, что значительный ряд работ посвящен установлению характера взаимодействия силановых аппретов с полимерным связующим и смолами. Значительного повышения свойств материалов на основе эпоксидных смол удается достичь за счет использования аппретов, в частности,  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана и  $\gamma$ -глицидоксипропилтриэтоксисилана (ЭС-1). Изучение взаимодействия аппрета со связующим непосредственно на поверхности стеклонаполнителя требует очень тонкого инструментального подхода и стало осуществимо с развитием работ по Фурье-ИК-

спектроскопии.

Так,

с использованием этого метода изучено взаимодействие АГМ-9 с компонентами эпоксидного связующего – смолой Эпон 828, ангидридом (отвердитель) и бензилдиметиламином (ускоритель) – и самого связующего с поверхностью стекловолокна, аппретированного 1% раствором АГМ-9 [140].

Анализируя полученные данные, авторы делают выводы о том что аппрет, реагируя с компонентами связующего, входит в структуру отвержденной эпоксидной матрицы двумя путями: взаимодействуя с эпоксидными группами смолы и реагируя с одной из карбоксильных групп отвердителя. Отмеченные процессы реализуются и на поверхности стекловолокна, что было показано методом дифференциальной спектроскопии.

Резюмируя действие силановых аппретов в наполненных термореактивных связующих, можно сказать, что аппретирующий слой содержащий реакционноспособные химические группы, и активное по отношению к ним полимерное связующее, оказывают взаимное влияние друг на друга. Под действием аппрета степень отверждения связующего в прилегающих к поверхности слоях повышается, структура их уплотняется, а адгезия возрастает. За счет уплотнения структуры проницаемость поверхностных пленок связующего снижается, способствуя тем самым защите находящихся под ними аппретирующих слоев от действия воды.

Таким образом, аппрет обеспечивает специфическое взаимодействие наполнителя со связующим, а связующее, образуя поверхностные пленки с особыми свойствами, создает барьер проникновения воды к границе раздела аппрет-наполнитель.

Авторами проведена серия экспериментов с целью сопоставления мономерных и полимерных силанов. В сравнении с мономерными силанами органозамещенные полимерные силаны показывают качественно лучшие пленкообразующие свойства и более эффективно сорбируются на поверхности наполнителя. Авторы отмечают, что существует граница эффективности мономерных триалкоксисиланов. Правильно построенные полимерные силаны могут расширить границы эффективности мономерных силанов, при этом полимерные силаны с повторяющимися диалкоксигруппами дают лучшие результаты по сравнению с мономерными силанами и полимерными силанами с триалкоксигруппами.

Отличительной особенностью полимерных силанов является их способность многократного связывания с поверхностью наполнителя путем образования обратимо гидролизующейся связи, что способствует снятию напряжений на границе раздела.

Ведущие зарубежные фирмы сообщают о дальнейшем развитии работ в области создания органofункциональных аппретов для эффективного улучшения физико-механических и технологических свойств армированных полимеров.

В качестве межфазных сшивающих агентов в композиционных материалах используются акрилатные комплексы хрома, титанат- или цирконат- связывающие агенты. Сложные эфиры хрома, титана или циркония соединяют или химически связывают армирующий материал и органический полимер через протонную координацию [326].

### **Пленкообразователи для замасливателей**

Полимерные пленкообразователи, используемые в составах замасливателей на стадии изготовления стекловолокна, в значительной степени определяют как технологические свойства стекловолокнистых наполнителей, так и свойства стеклопластиков, армированных ими. Можно назвать лишь отдельные работы, посвященные проблеме выбора пленкообразователя для стекловолокна, предназначенного для переработки в различные стекловолокнистые изделия. Наиболее полно эта проблема освещена в монографии Лоэвенштейна, посвященной промышленной технологии непрерывного волокна [121].

Назначение изделия из стекловолокнистого материала, а также способ переработки его в композит в значительной мере определяет выбор химической природы пленкообразователя и свойств конкретной торговой марки. Так в мировом производстве армирующих стекловолокон в качестве пленкообразующих компонентов в составах замасливателей промышленно используют водоземмулируемые и водорастворимые эпоксидные и полиэфирные смолы, гомополимеры и сополимеры винилацетата, водные дисперсии на основе полиуретанов и акриловых смол, поливинилпирролидоны и другие [277,278].

Требования к пленкообразователю, применяемому в качестве основы замасливателя для текстильных изделий значительно выше. Это связано с тем, что пленка замасливающего покрытия должна противостоять многочисленным механическим воздействиям, возникающими на всех переходах текстильной переработки. В настоящее время лучшими пленкообразующими веществами в составах таких замасливателей являются пленкообразующие на основе модифицированных крахмалов. Возможно применение в одном замасливающем составе смеси пленкообразующих веществ: в качестве вторичного пленкообразователя могут быть использованы желатин, поливиниловый спирт, акриловые сополимеры, эпоксидные смолы и ПВАД.

В ряде случаев пленкообразователь специально разрабатывают (или производят модификации известного) с тем, чтобы придать необходимые свойства стекловолокнистым изделиям.

Химическая природа пленкообразователей, а также их свойства должны приниматься при подборе других компонентов, которые необходимо ввести в состав замасливателя.



Разработчиками сырьевых материалов для полимерных композитов постоянно ведутся поиски новых пленкообразователей или модификация и совершенствование уже используемых.

Назначение стекловолоконного изделия определяет как химическую природу пленкообразователя, так и предельные концентрации его в составе замазливателя. В свою очередь процентная концентрация пленкообразователя зависит от его молекулярной массы, а также соотношения степени склеенности между элементарными стеклянными волокнами в нити и между комплексными нитями в паковке [121].

В зависимости от температурного режима переработки стеклопластиков (температура отверждения реактопластов или температурный режим переработки стеклонаполненных термопластов) следует также выбирать соответствующий пленкообразователь. Так, при температуре отверждения термоотверждаемых смол ниже  $180^{\circ}\text{C}$  в качестве пленкообразователя в составе замазливателя можно применять пленкообразователи, обладающие относительно низкой температурой разложения (до  $200^{\circ}\text{C}$ ).

В случае армирования термопластичных смол температура формования превышает, как правило,  $180^{\circ}\text{C}$  и может достигать значений свыше  $300^{\circ}\text{C}$ . Для создания таких композитов необходимо выбирать компоненты замазливателя с учетом их термостойкости. Если в качестве компонентов замазливающих композиции для стекловолокон применять соединения с низкой температурой разложения, то образующиеся при терморазложении газы вызывают нежелательные процессы при формовании термопластичного композита и изменения потребительских качеств в отформованном изделии. В таблице 1.22 приведены температуры теплового разложения некоторых соединений, применяемых в качестве пленкообразователей [226].

Таблица 1.22. Термостойкость полимерных соединений, используемых в замазливателях [226].

Пленкообразователь	Температура разложения, $^{\circ}\text{C}$	Процент сохранения массы при температуре $400^{\circ}\text{C}$
Полиуретан	280-340	80-35
Поливинилацетат	260-290	50-10
Эпоксидная смола	300-360	85-65
Акриловая смола	280-350	85-15

Как видно из приведенных данных эпоксидные смолы наиболее термостойки. Среди конструкционных полимерных композитов на сегодняшний день в мире наибольший объем составляют эпоксидные стеклопластики. Наиболее важным компонентом для получения

эпоксидных полимеров и композитов являются диановые смолы. Их мировое производство растет, что объясняется широким диапазоном технологических, физико-механических, теплофизических и физико-химических свойств композиций и материалов, получаемых на их основе, а также относительной доступностью сырьевой базы.

Смолы этого типа разделяют на три группы: жидкие, состоящие в основном из диглицидилового эфира дифенилолпропана с величиной  $n$  в пределах 0,0-0,5, низкоплавкие с  $n$  от 1,6 до 4,0 и высокоплавкие с  $n$  более 4,0. Последняя группа включает в себя наибольшее число представителей с молекулярной массой 700-3500 и выше [14]. К первой группе могут быть отнесены ЭД-24, ЭД-22, ЭД-20; ко второй – ЭД-13, ЭД-14; к третьей – ЭД-13, ЭД-10, ЭД-8 и др. [18].

Твердые диановые смолы относятся к практически нетоксичным веществам и, при использовании для их отверждения нетоксичных или малотоксичных отвердителей, позволяют обеспечивать безопасность работы и экологичность процессов [14].

Известно, что эпоксидные смолы обладают хорошей адгезией к различным поверхностям [19] благодаря наличию в своем составе полярных функциональных групп: эпоксидных и гидроксильных. Диановые смолы имеют преимущество перед другими видами эпоксидных смол, так как благодаря наличию большего количества гидроксильных групп возможна их функциональная модификация. Последнее обеспечивает варьирование как физико-механических свойств получаемых полимеров, так и их технологических и эксплуатационных характеристик [3].

В качестве модификаторов диановых смол используют полиэфирные смолы, поливинилкетали, кремнийорганические и другие смолы.

Широкое распространение в мировой практике благодаря комплексу ценных свойств получили водорастворимые эпоксидные смолы и эмульсии эпоксидных смол в качестве пленкообразователей в составах для обработки стеклянного волокна, предназначенного для изготовления стеклопластиков ответственного назначения.

В отечественной промышленности при производстве высокопрочных высокомодульных стекловолокнистых материалов были внедрены водорастворимые эпоксисоединения в составах замасливателей № 78, 80, 270, 752 [118]. По химической природе это алифатические диэпоксиды: диглицидиловый эфир диэтиленгликоля и диглицидиловый эфир триэтиленгликоля. Несмотря на высокие физико-механические свойства композиционных материалов на основе стеклонеполнителя, поверхность которого обработана замасливателем, содержащим водорастворимые алифатические эпоксиды [19], зафиксирована повышенная токсичность при использовании таких составов в расширенном промышленном производстве.

В промышленных составах замасливателей мировые производители стеклянных волокон используют водные дисперсии эпоксидных смол анализ которых выполнен во разделе 1.4 обзора.

#### 1.4 Анализ водных дисперсий эпоксидных смол применяемых в составах замасливателей для обработки стеклянных волокон

В случае использования эпоксидных связующих для производства стеклопалстика эффективными являются замасливатели на основе водных эмульсий эпоксидных смол в качестве основного пленкообразователя.

Составы для обработки стекловолокон и способы их производства являются «ноу-хау» производителей и защищаются патентами на изобретения.

В патенте фирмы Pittsburgh Plate Glass Co. [152] защищен метод получения стабильных эмульсий эпоксидных смол и использование таких эмульсий для обработки стекловолокна.

Процесс обработки стекловолокон водными эмульсиями эпоксидных смол показан на рис. 1.18.

В изобретении для получения высокостабильной водной эмульсии эпоксидной смолы использованы в качестве катионного эмульгатора имидазолины в количестве от 5 до 15 мас.% (рис. 1.11.) и амиды (рис. 1.12.):

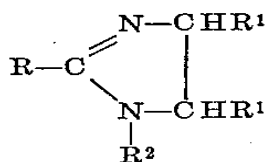


Рис. 1.11. Общая формула имидазолинов

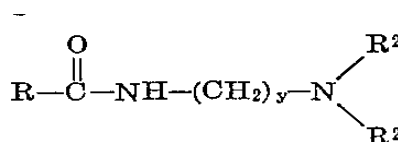


Рис. 1.12. Общая формула амидов

где R представляет собой алифатический углеводородный радикал, содержащий от 4 до 22 атомов углерода, каждый R<sup>1</sup> представляет собой заместитель – водород, гидроксил или алкил, R<sup>2</sup> – водород, алкил и радикалы, имеющие формулу (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>OH, в которой x = 2-6, а y = 1-6; а так же от 5 до 15 мас. % неионный эмульгатор (рис. 1.13.):



Рис. 1.13 Общая формула неионного эмульгатора

где Y представляет собой заместитель – водород и  $-(\text{CH}_2)_z\text{CH}_3$ , в которой  $z=7-11$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  и  $\text{R}^5$  представляют собой члены, выбранные из группы, состоящей из водорода и  $-\text{CH}_3$ , масса такого эмульгатора колеблется от 3000 до 20000.

В приведенных выше формулах, которые определяют катионный эмульгатор, R может быть насыщенным или ненасыщенным алифатическим углеводородным радикалом таким как, например, октил, децил, лаурил, пальмитоил, стеарил, олеил, линолеил и т.д., в качестве  $\text{R}^1$  может быть, например, метил, этил, пропил, гексил и т.п., а также водород и гидроксил. В качестве  $\text{R}^2$  могут быть, например, метил, этил, бутил, гексил, 2-гидроксиметил, 4-гидроксипентил, 5-гидроксипентил и 6-гидроксигексил.

Имидазолины получают путем дегидратации амидов жирных кислот этилендиамина или его N-замещенных продуктов, т.е. нагреванием этилендиамина или одного из его N-замещенных продуктов, таких как 2-гидроксиэтил этилендиамин, 2-гидрокси изопропил этилендиамин и т.д., со свободными жирными кислотами, такими как лауриновая, пальмитиновая, олеиновая, линолевая, стеариновая и т.д.

Некоторые коммерчески доступные имидазолины включают Amine O (рис. 1.14.) и Nalcamine G-13 (так же соединение известно как Amine 220) (рис. 1.15.):

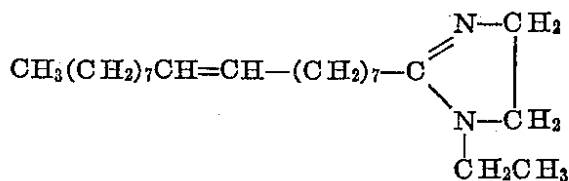


Рис. 1.14. Формула Amine O

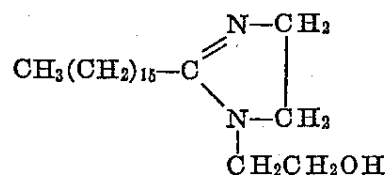


Рис. 1.15. Формула Nalcamine G-13

Амиды могут быть получены обычной реакцией жирной кислоты, такой как лауриновая, олеиновая, линолевая, рицинолеиновая, стеариновая и пальмитиновая кислоты, а также их соли и эфиры, с алкилен диамином или его замещенного производного, таких как этилендиамин, пропилендиамин, бутилендиамина, н-метилэтилендиамин, н-пропилэтилендиамин, гидроксиэтилцеллюлоза этилендиамина и т.д. Так в качестве амида защищено использование Sapamine A (рис. 1.16.):

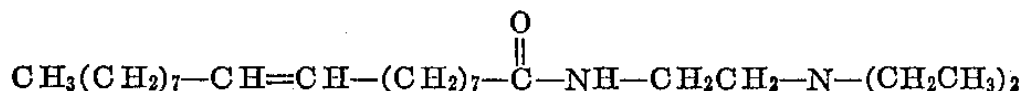


Рис. 1.16. Формула Sapamine A

В качестве неионного эмульгатора используют полиоксиалкиленгликоли или их моноэфиры. Такое соединение известно под торговой маркой Brij-35.

Когда в качестве  $R^3$ ,  $R^5$  и  $Y$  выступает водород, а  $R^4$  – метильная группа, соединение представляет собой блок-полиоксиэтиленполиоксипропилен-полиоксиэтиленгликоль. Соединениями этого типа являются блок-сополимеры и их получают путем конденсации этиленоксида с гидрофобным основанием, образованным путем конденсации пропиленоксида с пропиленгликолем. Такие соединения известны под торговой маркой Pluronic. Pluronic P-105, например, представляет собой пасту, которая имеет среднюю молекулярную массу 6500. Pluronic F-108 является твердым веществом, которое имеет температуру плавления  $62\text{ }^{\circ}\text{C}$  и среднюю молекулярную массу 16300.

Эпоксидные смолы представляют собой соединения, которые содержат, по меньшей мере, одну группу, в которой атом кислорода присоединен к соседним углеродным атомам, т.е. содержат эпоксидные группы (рис. 1.17.):

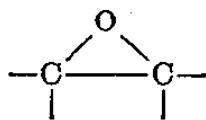


Рис. 1.17. Эпоксидная группа

Коммерчески доступные смолы описанные в изобретении и их характеристики приведены в табл. 1.23:

Таблица 1.23 Характеристики эпоксидных смол

Торговая марка	Эпоксидный эквивалент	Примерный молекулярный вес	Вязкость	Температура плавления, С
Епон 812	140-160	306	1-2 П	Жидкость
Епон 828	192	390	-	8-12
Епон 834	230-280	470	4-9 П	20-28
Епон 1001	425-550	900	Твердая	64-76
Dow 331	192	390	-	-
Dow 2337	374-415	800	200 П	Жидкость

Другие эпоксидные смолы включают в себя этоксилированные новолаки, эпоксилированные полиолефины, эпоксилированный полибутадиен и другие эпоксилированные диеновые полимеры и т.д. Защищено использование эпоксидных смол с эпоксидным эквивалентом от 140 до 550 и средней молекулярной массой от 300 до 900.

Если эпоксидная смола является вязкой жидкостью или твердым соединением её растворяют в органическом растворителе, таком как ксилол. Если водную эмульсию

необходимо хранить долгое время, то вводят гидролитический полимер в виде коллоида, например, поливинилпирролидон (ПВП).

Процесс получения замасливающей композиции заключается в эмульгировании эпоксидной смолы (предварительно растворенной в ксилоле) эмульгатором при перемешивании и нагревании до 150 °С. Амин О растворяют в 50 мас. ч. теплой воды и добавляют к раствору эпоксидной смолы в ксилоле. ПВП растворяют в 50 мас. ч. теплой воды, этот раствор и ещё 50 мас. ч. воды приливают к эпоксидной эмульсии.

Эпоксидные эмульсии по данному изобретению эффективны в качестве покрытий, в том числе и для стеклянных волокон.

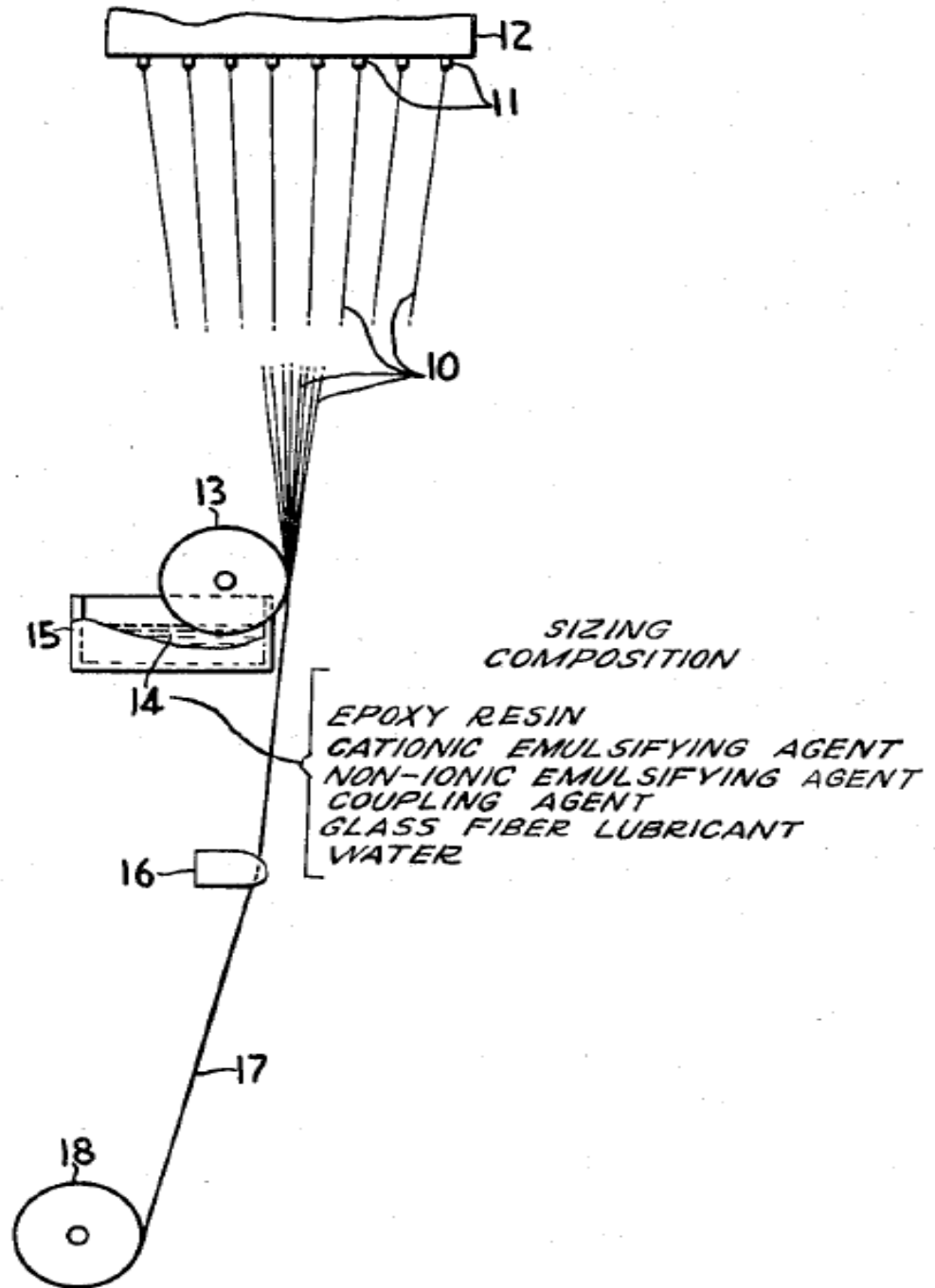


Рис 1.18. Процесс обработки стекловолокон водными эмульсиями эпоксидных смол [152]

В патенте фирмы Dexter Corp. [153] защищен способ получения водной эпоксидной композиции.

Водную эпоксидную клеевую композицию по патенту получали на основе жидкой эпоксидной смолы, моноглицидилового эфира, водного диспергирующего эмульгатора и полиамида.

Жизнеспособность эпоксидной клеевой композиции 24 часа при 25 °С и 2 часа при 60 °С, композиции применяются для стекла или других прозрачных материалов.

Защищено, что композиция должна включать неионогенный ПАВ, моноглицидиловый эфир и полиамидный компонент в сочетании с эпоксидной смолой.

Указано использование эпоксидной смолы бисфенольного типа с эпоксидным эквивалентом от 170 до 300. Так же используют новолачные эпоксидные смолы в сочетании с циклоалифатическими эпоксидами или эпоксидной смолой типа бисфенол А.

Наилучшие результаты получены при использовании неионных эмульгаторов. Эмульгатор использовали в количестве от 0,05 до 1 мас.%, предпочтительно количество от 0,1 до 0,2 % от массы эпоксидной смолы. Неионные поверхностно-активные эмульгаторы получены в результате реакции пропиленоксида и этилендиамина с последующим взаимодействием

с окисью этилена. Хорошие результаты получены при использовании нонилфенол полиэтиленгликолевых эфиров, моностеарата сорбита и полиоксиэтиленмоностеарат сорбита. Указано, что чем больше растворимость эмульгатора в воде, тем белее полученная эпоксидная композиция.

Описано использование жидкого оксипропилен-оксиэтилен полиола торговой марки Тетроник 901. Он имеет среднюю молекулярную массу 4750, функциональность равна 4 и гидроксильное число 47.

Другими коммерчески доступными эмульгаторами, описанными в изобретении, являются Tergitol NPX, представляющий собой неионный эмульгатор, продукт взаимодействия нонилфенола и этиленоксида; Span 60 моностеарат сорбита; Tween 60 продукт взаимодействия моностеарат сорбита и этиленгликоля.

Важно, что клеевые эпоксидные композиции по настоящему изобретению включают моноглицидиловый эфир. Наилучшие результаты были получены при использовании крезилглицидилового эфира, а так же фенилглицидилового эфира, бутилглицидилового эфира. Так же указано на использование алкилглицидиловых эфиров, алкильная группа которых состоит из 2-8 атомов углерода, арилглицидиловых эфиров и алкарилглицидиловых эфиров, содержащих до 12 атомов углерода, и их смеси. Но, как правило, наилучшие результаты получены при использовании моноглицидиловых эфиров, имеющих молекулярную массу примерно 180.

Указано, что водная эпоксидная композиция должна содержать как минимум 1 мас.% моноглицидилового эфира от массы всей композиции. Возможно использование эфира в количестве до 10 мас.%. Увеличение количества моноглицидилового эфира снижает вязкость композиции.



Третьим основным компонентом, помимо эпоксидной смолы, является полиамид. Полиамиды представляют собой продукты реакции простых аминов, таких как этилендиамин, этилентриамин, триэтилететрамин, тетраэтиленпентамин и др., с длинноцепными жирными кислотами. Содержание аминного компонента находится на невысоком уровне по отношению к эпоксидной композиции, снижая токсичность композиции. В настоящем изобретении указано на использование в качестве аминосодержащего компонента с аминным числом от 400 до 650.

К полиаминам относятся алкиленполиамины, такие как этилендиамин, диэтилентриамин, тетраэтиленпентамин, ди-1,3-пропантриамин, ди-1,2-пропантриамин. Общая формула полиаминов представлена на рис. 1.19, где R алкиленовый радикал, состоящий в основном из 6 атомов углерода и  $n=2-6$ .



Рис. 1.19. Общая формула полиаминов

Использованы торговые марки Genamide 250 – продукт реакции тетраэтиленпентамина и ненасыщенной жирной кислоты (кислоты талового масла) с аминным числом 435, Genamide 200 с аминным числом 600.

Эмульгирование проводили при интенсивном механическом перемешивании составляющих продуктов. Эпоксидный компонент стабилен при следующем соотношении:

	Масс, %
Эпоксидная смола (эпоксидный эквивалент 190)	47.0
Крезолдиглициловый эфир	4.5
Неионогенный ПАВ	0.1
Пластификатор	2,0
Вода	40.0

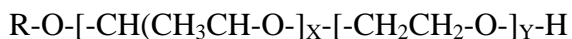
Аминный компонент стабилен при следующем соотношении продуктов:

	Масс. %
Аминоамиды жирных кислот	4.0
Ускоритель	5.0
Неионогенный ПАВ	0.1
Полиэфирный пластификатор	5.0
Вода	49.0

Для получения клеевой эпоксидной композиции две части эпоксидного компонента смешивают с одной частью аминного компонента.

Эпоксидные клеевые композиции по изобретению могут быть использованы для обработки металлов, дерева, стеклянных материалов пластиков.

В патенте авторов Гарс Винстона Хастингса и Вайд Артура Вайта [154] защищены стабильные водные эмульсии эпоксидных смол, которые содержат в качестве эмульгатора этилен оксид-пропилен оксид блок полимеры в количестве от 2 до 10 % от массы эпоксидной смолы (рис. 1.20.):



и

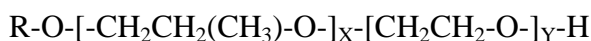


Рис. 1.20. Общая формула блок полимеров этилен оксид-пропилен оксид

где X=8-22, Y=25-40, и R представляет собой радикал, состоящий из алкенил, аралкил, циклоалкил, аралкенил и циклоалкенилового радикалов.

В качестве эпоксидных смол защищены следующие виды:

а) Диглицидиловые эфиры бисфенола А. Они часто называются "бисфенол А эпоксидные смолы", они могут быть низкомолекулярными жидкими или высокомолекулярными твердыми или очень высокомолекулярными смолами, которые обычно используют в растворе органического растворителя.

б) Бромированные смолы. Эти смолы отличаются от обычной бисфенол А эпоксидной смолы тем, что они содержат химически связанные атомы брома. Бром действует в качестве антипирена. Типичным представителем такой смолы является диглицидиловый эфир тетрабром-бисфенола А большей молекулярной массы.

в) Эпоксидные фенол-новолачные и эпоксидные крезол-новолачные смолы. Эти смолы получают путем добавления оксирановых функциональных групп в фенол-новолачные и крезол-новолачные смолы. Полученные смолы могут быть жидкими или твердыми и при отверждении с соответствующими отвердителями иметь более высокую теплостойкость, химическую стойкость и электрические свойства, чем бисфенол А эпоксидные смолы.

г) Циклоалифатические смолы. В этих смолах оксирановая функциональная группа присоединена или является частью циклоалифатической группы (рис. 1.21). Эти смолы лучше, чем противопоставляемые бисфенол А эпоксидные смолы.

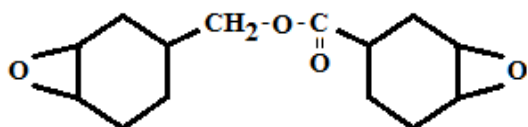


Рис. 1.21. Формула циклоалифатических смол

Эпоксидные смолы обычно используют в качестве термопластичных поверхностных покрытий. Раствор эпоксидной смолы наносят на соответствующую подложку, растворитель испаряется и в результате остается сухая пленка. Низкомолекулярные эпоксидные смолы, как правило, смешивают с аминным соединением для образования покрытия; межцепные связи аминного компонента взаимодействуют с молекулами эпоксидной смолы с образованием твердой нерастворимой массы. Эта реакция использована не только при получении эпоксидных покрытий, но и в производстве ламинатов, отливок, клеев, а также для других применений.

По патенту аминсодержащий компонент представляет собой алифатический амин, ароматический амин, полиамид или амидо-амин, или ангидрид кислоты.

При нанесении покрытий часто необходимо добавлять органические растворители в смеси эпоксидных смол и отверждающего агента для снижения вязкости и облегчения нанесения покрытия.

Эмульсия по настоящему изобретению может быть также смешана с другими эмульсиями на водной основе для изменения свойств этих эмульсий и повышения водостойкости, пленкообразования, свойств адгезии и устойчивость к нагреванию и «текучести».

Отверждающий агент в соответствии с настоящим изобретением может быть растворим в воде, в масле или в воде и в масле. Если используют водорастворимые отвердители, такие как полиамиды, то их можно растворить в воде и перед использованием смешать с эмульсией эпоксидной смолы. Защищено использование ароматических аминов, ароматических аминных аддуктов, их смеси или их смеси с полиамидным отвердителем. Ароматические амины и ароматические аминные аддукты могут эмульгировать путем диспергирования их в водных эмульсиях таких термопластичных полимеров, как виниловые гомополимеры, виниловые сополимеры, акриловые полимеры, акриловые сополимеры или их смеси. Отвердители, содержащие водные полимерные эмульсии, являются высокостабильными, предпочтительно их содержание около 60% от массы твердых веществ и около 20% от массы отверждающего агента. Непосредственно перед применением, эмульсию эпоксидной смолы и отверждающую полимерную эмульсию совмещают и хорошо перемешивают.

Жизнеспособность водной эмульсии эпоксидная смола/отверждающий агент, приготовленной по описанной выше методике, от 1/2 до 1 часа выше жизнеспособности предшествующего уровня техники смеси эпоксидная смола/отверждающий агент. Водную эмульсию эпоксидная смола/отвердитель применяют в качестве поверхностного покрытия,

по настоящему изобретению они представляют собой не липкую поверхность. Полное отверждение достигается от 24 до 36 часов, и отвержденная поверхность жесткая, гладкая, блестящая и очень устойчива к механическому истиранию и химическим воздействиям.

Улучшенное поверхностное покрытие получают при следующем соотношении компонентов:

	Частей по весу
Эпоксидная смола	100
Эмульгатор	2 to 8
Бутилтриглицолевый эфир	100
Полиамид	60
Вода	300

В качестве аминных соединений так же защищены полиамид торговой марки Versamid 140 производства General Mills и ароматические аминные аддукты торговых марок NY850, NY931, NY837, NY830 производства CIBA-GEIGY LIMITED или их смеси, а так же поливинилацетатную эмульсию торговой марки Polycos 11785 производства BORDN Chemical Co.

Стабильные водные эпоксидные эмульсии по изобретению эффективны для обработки стеклянных, углеродных и керамических волокон.

В патенте фирмы PPG Industries, Inc. [155] защищена замасливающая композиция для стеклянного волокна, содержащая эпоксидную смолу; продукт реакции неполного замещения эфира поликарбоновой кислоты, содержащей одну или более этерифицированную карбоксильную группу, с соединением, содержащим более чем одну эпоксидную группу; смазка; эмульгаторы для обеспечения однородности смеси; насыщенные жирные триглицериды; силановый связующий агент и воду.

В качестве эпоксидных смол защищены фенольные эпоксидные смолы, которые получают путем реакции стехиометрического избытка эпихлоргидрина с многоатомными фенолами, такие соединения характеризуются наличием концевых эпоксидных групп. Как правило, молекулярные массы используемых эпоксидных смол лежат в диапазоне от 300 до 900, наиболее предпочтительно от 300 до 400. Эпоксидная смола использована в количестве от 18 до 22 мас.%, предпочтительно 20-21 мас.% от общей массы композиции.

Эпоксидная смола представляет собой эффективный пленкообразователь, функциональные эпоксидные группы помогают в связывании стекловолокна с матрицей смолы.

Эмульгирующая система обеспечивает стабильность замасливающей композиции. Защищено применение системы, состоящей из двух соединений. Первый эмульгатор

представляет собой продукт реакции пропиленгликоля и этилен оксида, второй эмульгатор представляет собой полиэтиленгликоль. Коммерчески доступным продуктом реакции этилен оксида и пропиленгликоля является соединение торговой марки F-108 производства компании BASF Wyandotte Chemical Company. Защищен полиэтиленгликоль торговой марки TRITON® X-100 производства фирмы Rohm & Hass Company. Пропиленгликоль – окись этилена присутствует в количестве от 1 до 3 мас.%, предпочтительно от 1,5 до 2,5 мас.% от общей массы композиции. Полиэтиленгликоль присутствует в количестве от 0,5 до 1,5 мас.%, предпочтительно от 0,8 до 1,2 мас.% от общей массы композиции. Полученная эмульсия имеет размер частиц от 0,1 до 1,5 мкм, наиболее предпочтительно 0,3 мкм. Если размер частиц превышает 1,5 мкм, то замасливающая композиция неэффективна для обработки стекловолокна, так как происходит разрушение эмульсии.

В основной смеситель добавляли 94,63 литров деионизированной воды. Горячую воду (60-72 °C) добавляли к поливинилпирролидону, перемешивали в течение 15 минут. В смеситель загружали эпоксидную смолу торговой марки EPON® 828, продукт реакции неполного эфира малеиновой кислоты и эпоксидной смолы, F-108, CA-630, масло PURECO® и TRITON® X-100. Содержимое смесителя нагревали до 50 °C и при перемешивании добавляли горячую воду с температурой 60-70 °C.

Полученная композиция обеспечивает целостность стеклонити в дальнейших процессах обработки.

В патенте фирмы Owens-Corning Fiberglass Corporation [156] защищен способ получения замасливающей композиции, содержащей эмульсию эпоксидной смолы в количестве 4-7 мас.%, деминерализованную воду, поливинилпирролидон и силан и обработка стекловолокон.

Эмульсию получали путем введения 3,5 мас.% продукта реакции этиленоксида с гидрофобным основанием, образованным путем конденсации окиси пропилена с пропиленгликолем торговой марки Pluronic L101 производства фирмы BASF Wyandotte. Затем добавляли 7,2 мас.% ксилола и около 14 мас.% диацетонового спирта. Температуру в смесителе поддерживали около 110 °F и при этой температуре добавляли около 10,6 мас.% второго продукта конденсации этиленоксида с гидрофобным основанием, образованным путем конденсации окиси пропилена с пропиленгликолем торговой маркой Pluronic P-105 производства фирмы BASF Wyandotte.

Температуру в смесителе увеличивали до 175 °F и при этой температуре добавляли эпоксидную смолу в количестве 64,5 мас.%.

Защищено использование эпоксидной смолы, которая является продуктом реакции эпихлоргидрина и бисфенола А.

В состав замасливающей композиции входит поливинилпирролидон в количестве 0,2-1 мас.%, предпочтительно количество 0,5 мас.%. Предпочтительно, чтобы поливинилпирролидон имел среднюю молекулярную массу около 360000 и вязкость, соответствующую поливинилпирролидону марки PVP K-90.

В состав водной композиции входил полиэтиленгликоль моностеарат в количестве 0,8-2,5 мас.%, предпочтительно его содержание 1,3 мас.%. Защищено использование полиэтиленгликоль моностеарата с молекулярной массой приблизительно 400, кислотное число равно 4, а число омыления приблизительно 87.

Коммерчески доступные продукты известны под торговыми марками ПЭГ-400 МС от фирмы Chemicals, Inc. и Trydet SA-9 от фирмы Trylon Chemicals, Inc.

Следующий пример показывает оптимальный режим для приготовления 100 галлон замасливающей композиции по изобретению.

По изобретению замасливающая композиция для стеклянных волокон обеспечивает превосходную диэлектрическую непроницаемость и прочность на изгиб композитам.

В патенте PPG Industries, Inc. [157] защищен метод получения композиции, предназначенной для обработки стеклянных волокон, содержащей водную эпоксидную эмульсию.

Общее содержание сухих веществ в композиции лежит в пределах от 9 до 30 мас.%. Композиция включает эпоксидную смолу, продукт реакции неполного замещения эфира поликарбоновой кислоты, содержащей одну или более этерифицированных карбоксильных групп, с соединением, содержащим эпоксидные группы; и органосилан или силаны; неионный поверхностно-активный агент; защитный коллоид; и катионный смазочный агент.

Процесс обработки стеклянных волокон включает формование стеклянных волокон из расплавленного стекла, обработку стекловолокон, соединение волокон в нить и намотку.

Замасливающие композиции применимы при производстве стекловолокна для его защиты в дальнейших процессах переработки и для повышенной адгезии между стекловолокном и полимерной матрицы.

Задачей изобретения является создание замасливающей композиции для стекловолокна, которую используют для армирования полимерных матриц, таких как эпоксидные, полиэфирные и сложные виниловые эфиры, и контроль влажности обрабатываемых стекловолокон.

Дополнительной целью является создание улучшения намотки стеклянной нити или ровницы в процессе формования волокна.

Защищено использование эпоксидных смол полученных по реакции стехиометрического избытка эпихлоргидрина с многоатомными фенолами, такими как бис-(4-

гидроксифенил)-2,2-пропан, бис-(гидроксифенил)метан. Это соединение получают путем кислотной конденсации двух молей фенола с одним молею формальдегида, но использованы и другие многоатомные фенолы, такие как резорцин, гидрохинон. Такие соединения характеризуются фенольной основой, а также наличием концевых эпоксидных групп. Изменяя соотношения компонентов и/или условия реакции, могут быть получены соединения с низкими, средними или высокими молекулярными массами от жидкостей до твердых веществ. Указано на использование эпоксидных смол с молекулярной массой от 300 до 900, предпочтительно 300-400. Эти эпоксидные смолы используют в количестве от 3,4 до 11,5 мас.% от общего веса замасливающей композиции. Эпоксидные смолы являются эффективными пленкообразователями. Предпочтительно, чтобы эпоксидные смолы имели такие характеристики, как растворимость в полимерной матрице, тем самым придавая максимальную совместимость между стеклянными волокнами и полимерной смолой, это такие смолы как, полиэфирные, эпоксидные и сложные виниловые эфиры.

Продукт реакции неполного взаимодействия поликарбоновой кислоты, которая содержит одну или более неэтерифицированных групп, с соединением, содержащим более одной эпоксидной группы. Примером таких соединений являются диэпоксида, содержащие как минимум одну конденсированную кольцевую эпоксидную группу. Поликарбоновые кислоты, которые использованы для получения неполного поликарбонового эфира, содержат как минимум одну неэтерифицированную карбоксильную группу; это щавелевая, янтарная, адипиновая, себациновая, малеиновая, фумаровая кислоты. В состав замасливающей композиции по изобретению входит продукт взаимодействия поликарбоновой кислоты с эпоксидным соединением в количестве от 0,56 до 1,9 мас.% от общей массы композиции.

Неионогенные поверхностно-активные вещества добавляют к замасливающей композиции для повышения смачиваемости стекла. Неионные поверхностно-активные агенты, действующие в качестве эмульгаторов, являются полиалкиленгликолями, образованными из смешанных оксидов алкилена, алкилфеноксиполиалкиленоксиалканолов и полиоксиалкилированных растительных масел. Указано, что наиболее полезным эмульгатором является полиалкиленгликоль – продукт реакции этиленоксида и пропиленгликоля, имеющий гидроксильное число от 6 до 10 и температуру плавления 55-57 °С, известен под торговой маркой FC-180 производства компании Whitestone Chemical Co. Алкилфеноксиполиалкиленоксиалканол, который нашел применение в настоящем изобретении, является октилфеноксиполиэтиленоксиэтанолом известным под торговой маркой IGEPAL CA630 фирмы Rohm and Haas Co. Полиоксиалкилированные растительные масла, которые упрощают эмульгирование несмешивающихся с водой замасливающих

композиций, известны под торговой маркой Emulphor EL-719 фирмы GAF Corporation. Защищено содержание эмульгатора и смачивающего агента в количестве 1,04-3,6 мас. %.

Стабильную замасливающую композицию получают при следующем соотношении компонентов (табл. 1.24):

Таблица 1.24 Соотношение компонентов для получения стабильной замасливающей композиции [157].

Компонент	Масс.% в водном замасливателе	Масс.% по содержанию твердых веществ
Эпоксидная смола	3.4-11.5	38.0-64.0
Продукт реакции эфира с поликарбоновой кислотой содержащей одну или более карбоксильную группу с более чем одной эпоксидной группой	0.56-1.9	6.2-16
Оксиэтилированные алкиленгликоли	0.41-1.4	4.6-7.8
Оксиэтилированные растительные масла	0.41-1.4	4.6-7.8
Алкилфеноксиполиалканол	0.22-0.8	2.2-4.4
Защитный коллоид	up to 5.76	up to 32
Пластификатор	up to 2.3	up to 12.8
Метакрилоксиалкилтриалкоксисилан	0.25-1.6	2.8-8.8
Гамма-глицидоксипропилтриметоксисилан	0.25-1.6	2.8-8.8
Катионный смазочный материал	0.5-3.2	0.3-1.8

Оставшуюся часть композиции занимает вода.

pH замасливающей композиции лежит в пределах от 5,5 до 7,5 с концентраций твердых веществ от 10,0% до 15,0%. После обработки стекловолокно на своей поверхности содержит приблизительно от 0,3 до 0,7 процентов замасливателя.

Замасливающая композиция позволяет сократить процесс сушки стекловолокон, так как значительно уменьшается влажность обработанных волокон.

В патенте фирмы Westinghouse Electric Corp. [158] защищена водная эпоксидная пропитывающая композиция, содержащая неионогенные поверхностно-активные агенты.

Водные эмульсии эпоксидных смол, которые используют для обработки стеклянных материалов, получают соединением эпоксидной смолы и тетрабромбисфенола А, неионного



поверхностно-активного вещества (алкиларилкарбонат полиэфирного спирта), дициандиамида и при необходимости катализатора.

Эмульсия по изобретению имеет высокий сухой остаток, не имеет в своем составе растворителя.

Указано, что технический результат достигается при следующем соотношении компонентов: эпоксидная смола:фенол:неионный эмульгатор:аминный компонент (100):(1-100):(13-25):(2-10). Воду смешивают с неионным поверхностно-активным эмульгатором, аминным компонентом и катализатором для получения растворов.

Указано, что существует два способа получения эмульсии. В первом методе эпоксидную смолу смешивали с тетрабромбисфенолом А при комнатной температуре. Затем нагревали до 80-100 °C в течение 20-30 минут до получения однородного раствора. Затем это продукт охлаждали и смешивали с неионным эмульгатором. Далее порциями добавляли водный раствор аминного компонента при постоянном перемешивании и температуре 40-55 °C.

Второй способ заключается в совмещении эпоксидной смолы с неионным поверхностно-активным эмульгатором и нагревании до 80-90 °C. Затем добавляли фенол, растворяли его и немедленно охлаждали полупродукт. Аминный компонент растворяли в воде и добавляли к основной смеси при 40-55 °C.

Полученная композиция обеспечивает превосходные механические и электрические свойства, придает стеклянным материалам. Композиция, содержащая неионогенный поверхностно-активный эмульгатор, уменьшает поверхностное натяжение между водой и гидрофобными компонентами, обеспечивает стабильность эпоксидно-водной эмульсии с содержанием твердых веществ 50-70%.

В качестве неионных поверхностно-активных агентов использовали неионный арил полиэфирный спирт (рис. 1.22.):

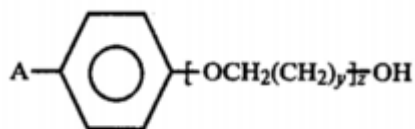


Рис. 1.22 Общая формула арил полиэфирных спиртов

где А представляет собой алкильную группу, имеющую от 5 до 10 атомов углерода, предпочтительно от 8 до 9 атомов углерода,  $y = 1-2$ ,  $z = 15-70$ , предпочтительно от 25 до 70. Если  $z$  ниже 15, то получить стабильную эмульсию не получится. Указано, что предпочтительно использовать неионные поверхностно-активные вещества, полученные реакцией октилфенола или нонилфенола с этиленоксидом или пропиленоксидом. Они, как

правило, используются в виде 60%-80%-ных водных растворов. Неионогенный поверхностно-активный агент содержится в композиции в количестве 13-25 мас.% на 100 частей эпоксидной смолы. Если использовано меньше 13 частей, происходит увеличение вязкости, расслоение и вспенивание. Указано, что анионные или катионные поверхностно-активные вещества не приносят хороших результатов в данном изобретении.

В качестве поверхностно-активных агентов защищены торговые марки Triton X-705, Triton N-401, Tergitol NP-40, Tergitol NP-4.

В качестве соэмульгаторов указано на возможность использования неионогенных поверхностно-активных веществ сорбитанлаурата торговой марки Span 20 и полиоксиэтиленсорбитан лаурата торговой марки Tween 20 производства ICI United States Inc., Atlas Division.

В патенте фирмы Owens-Corning Fiberglass Corporation [20] описан способ получения водной замасливающей композиции для обработки стеклянных волокон, состоящей из эмульгированной эпоксидной смолы в качестве пленкообразующего.

Замасливающую композицию получали в виде водной разбавленной эмульсии с пониженным содержанием поверхностно-активных веществ.

Замасливатель представляет собой разбавленную водную композицию, включающую эмульгированную жидкую эпоксидную смолу и небольшое количество органического растворителя, от 5 до 15 мас.% эмульгированного минерального масла; от 5 до 12 мас.% неионогенного поверхностно-активного вещества, от 2,5 до 7,5 мас.% амидного антистатического агента; от 2 до 15 мас.% поливинилпирролидона; от 3 до 15 мас.% аппрета и воду.

В качестве эпоксидного пленкообразующего компонента согласно изобретению использована жидкая или твердая эпоксидная смола. Эпоксидная смола должна иметь в своем составе как минимум 2 эпоксидных группы и являться продуктом реакции бисфенола А или бисфенола F и эпихлоргидрина. Предпочтительно использовать эпоксидные смолы с эпоксидным эквивалентом более 250.

В случае использования раствора эпоксидной смолы в растворителе, основную часть должна составлять смола. Указано на использование в качестве растворителя диацетонового спирта.

В качестве смазывающего вещества использовано минеральное масло. Жидкую эпоксидную смолу, или жидкий раствор его, и минеральное масло эмульгируют в водной среде с низким содержанием неионных поверхностно-активных веществ. В качестве эмульгаторов использованы алкиларилоксиполиалкокси алканола торговой марки Igepal производства GAF Corp.: Igepal CO 210 – нонилфеноксиполиэтоксизтанол с ГЛБ 4,6, и Igepal

CO 890 – нонилфеноксиполиэтоксизтанол с ГЛБ 17,8, или его 70% -ный водный раствор, Igepal CO 897, а также их смесь.

Указано на возможность использования небольших количеств метилцеллюлозы или других неионных и анионных поверхностно-активных веществ.

Описано использование поливинилпирролидона торговой марки PVP-K-90 производства GAF Corp., который использовали в виде 22,5%-ного водного раствора.

Для получения водной эпоксидной композиции защищены следующие концентрационные пределы (табл. 1.25):

Таблица 1.25 Соотношение компонентов водной композиции

Компонент	Массовых частей	
	От общего количества	От эпоксидной смолы
Эпоксидная смола	1-10	-
Растворитель	-	0-100
Минеральное масло	-	5-15
Неионогенный ПАВ	-	5-12
Антистатик	-	5.5-7.5
Поливинилпирролидон	-	2-15
Силан	-	3-15
Вода	-	Balance

Эпоксидная смола торговой марки D.E.R. 330 производства Dow представляет собой жидкий продукт реакции бисфенола А и эпихлоргидрина, имеющая эпоксидный эквивалент 177-188. Минеральное масло торговой марки Emerlube 7440 производства Emergy представляет собой смесь 40% минерального масла, 20% антистатического амидоэфира и 20% поверхностно-активного вещества с соотношением неионогенное:анионное равное примерно 3:1 соотношении неионогенные к анионным. В качестве метилцеллюлозы использовано соединение торговой марки Methocel A15LV / производства фирмы Dow.

В патенте фирмы BASF Aktiengesellschaft [159] защищены водные эпоксидные дисперсии с реактивным эмульгатором для углеродных и стеклянных волокон, содержащие эпоксидную смолу, неионный эмульгатор в количестве от 5 до 40 мас.% от массы эпоксидной смолы, имеющий третичные аминогруппы и/или простые эфирные, и имеет концевую полиэтиленгликолевую группу.

В качестве неионного эмульгатора применяли соединения, представляющие собой ароматический или циклоалифатический амин или ароматический алифатический полиэфир.

В качестве аминов использованы гидантоины (рис. 1.23.), циануровые кислоты (рис. 1.24.), аминифенолы (рис. 1.25) и аминифенилы (рис. 1.26.), в качестве ароматически-алифатических простых полиэфиров применяли полифенилол алкилы (рис. 1.27.), бисфенолы (рис. 1.28.) и гидроксифенолы (рис. 1.29.), каждый из которых имеет реактивные заместители.

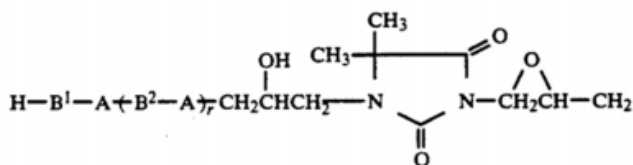


Рис. 1.23. Общая формула гидантоинов

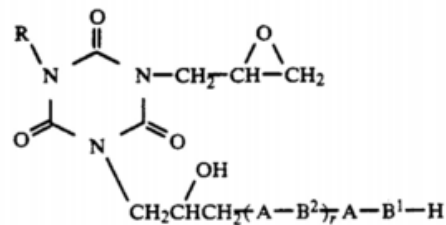


Рис. 1.24. Общая формула циануровых кислот

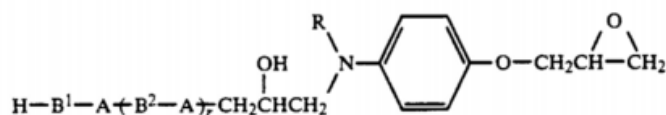


Рис. 1.25 Общая формула аминифенолов

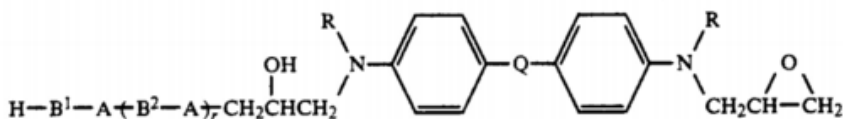
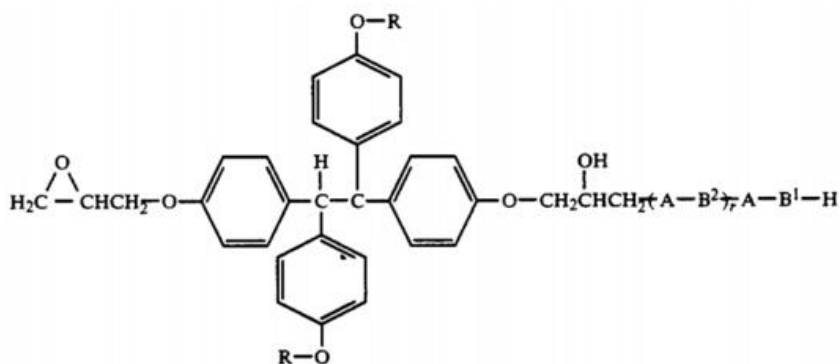


Рис. 1.26. Общая формула полиаминов



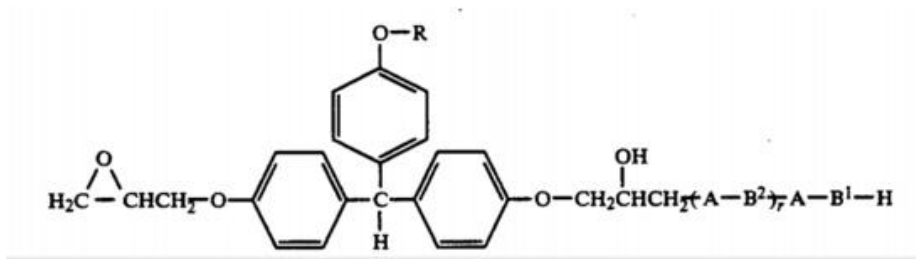


Рис. 1.27. Общие формулы полифенилол алкилов

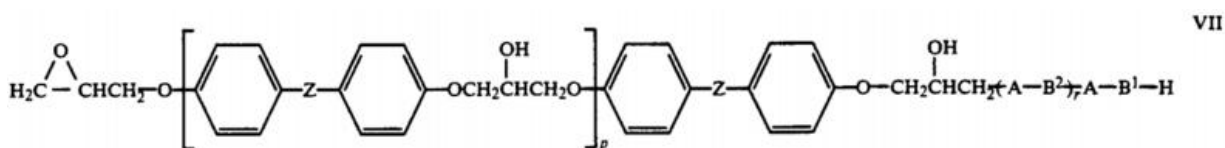


Рис. 1.28. Общая формула бисфенолов

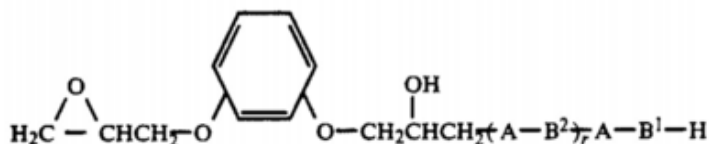


Рис. 1.29. Общая формула гидроксифенолов

A – радикал насыщенной или ненасыщенной алифатической или циклоалифатической, ароматической или алифатической, дикарбоновой кислоты, содержащей от 2 до 20 атомов углерода, B<sup>1</sup> – радикал простого полиэфира диола структуры [X<sub>m</sub>Y<sub>n</sub>], где X обозначает количество этиленгликоля, Y обозначает количество пропиленгликоля, p – ноль или целое или не целое число до 5, m равно от 10 до 500 и n равно от нуля до 100, B<sup>2</sup> обозначает диол, и r равно нулю или целому числу от 1 до 5.

R (рис. 1.30.), Q (рис. 1.31.), Z (рис. 1.32.) – заместители.

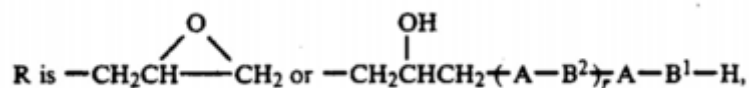


Рис. 1.30. Заместитель R

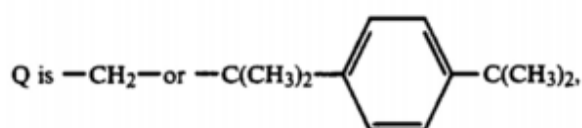


Рис. 1.31. Заместитель Q

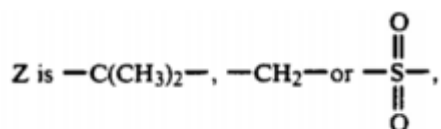


Рис. 1.32. Заместитель Z

Основным компонентом состава для обработки углеродных и стеклянных волокон по изобретению является эпоксидная смола. В качестве эпоксидных смол защищены глицидиловые эфиры моно- или полифункциональных спиртов, предпочтительно ароматических спиртов, имеющих эпоксидную эквивалентную массу 100-1500 г/экв. Предпочтительно использование диглицидиловых простых эфиров бисфенола А и F.

Для приготовления состава для обработки волокон 100 массовых частей эпоксидной смолы смешивали с 5-40, предпочтительно с 8-30 мас.ч. эмульгатора, смесь нагревали и гомогенизировали при перемешивании до получения прозрачного расплава. Затем добавляли воду при интенсивном перемешивании до получения однородной дисперсии эпоксидной смолы. Готовая дисперсия имеет концентрацию твердых веществ от 1 до 10% по весу.

Чрезмерно высокое содержание эмульгатора в обрабатываемом составе оказывает неблагоприятное влияние, но в свою очередь слишком низкое содержание эмульгатора приводит к неудовлетворительному качеству дисперсии.

Состав для обработки волокон представляет собой очень тонко измельченную дисперсию, которая даже в сильно разбавленных растворах стабильна и обладает превосходными пленкообразующими свойствами и отличным сродством к углеродным и стеклянным волокнам.

В патенте фирмы PPG Industries, Inc. [22] защищена композиция для обработки стеклянных волокон, содержащая эмульсию эпоксидной смолы с высокой стабильностью, хорошей смачивающей способностью и обеспечивающая прочностные характеристики композитам.

Композиция содержит в качестве пленкообразователя диспергируемую или эмульгируемую эпоксидную смолу; неионогенное ПАВ.

Защищено применение эпоксидных смол с эпоксидным эквивалентом от 180 до 290. Указано на возможность применения эпоксисодержащих полимеров или сополимеров, обладающих хорошей смачиваемостью стеклянных волокон в полимерных матрицах, это насыщенные и ненасыщенные полиэферы и эпоксидные смолы. Эпоксидная смола может представлять собой неионный низкомолекулярный твердый или жидкий эпоксидный полимер. Эпоксидные смолы по изобретению получают по реакции бисфенола А и сомономеров эпигалогидрина с образованием диглицидилового эфира бисфенола А. Эпоксидные смолы получали с использованием таких гидроксильных соединений, как 4-изопропилиден-бис (2,6-дибромфенол), дигидроксибензол, 1,1,2,2-тетра (п-гидроксифенил)-этан, 1,4-бутандиол, глицерин, полиоксиалкиленгликоль, димер дилинолевой кислоты, 1,1,3-трис (п-гидроксилфенил)-пропан. Защищено использование эпоксидных смол, полученных по реакции моноэпоксидных соединений между собой или с другими эпоксидными

соединениями. В качестве ненасыщенного моноэпоксидного соединения используют гомополимеризованный полиэпоксидный полимер – поли(аллил диглицидиловый) эфир.

Коммерчески доступным продуктом является эпоксидная смола торговой марки Epon™ 880 производства фирмы Shell Chemical Corporation. Эпоксидная смола образована в результате реакции эпигалогидрина и многоатомного фенола. В качестве многоатомных фенолов использованы бис-(4-гидроксифенил)-2,2-пропан или бис-(гидроксифенил)-метан.

Эпоксидная замасливающая композиция используется в виде эмульсии типа масло-в-воде или дисперсии, и получается посредством использования по меньшей мере одного неионогенного эпоксидированного ПАВ полиола. Настоящая композиция содержит один неионный эпоксидированный поли-(оксиалкиленовый) полимер, сополимер и/или терполимер, который является продуктом реакции оксида этилена и оксида пропилена, ГЛБ эмульгаторов находится в диапазоне от 20 до 30, и в котором полиоксиалкиленовая часть, ограничена одной или несколькими эпоксидными группами, эпоксидированный полиоксиалкилен находится в количестве от 1 до 30 частей на 100 частей пленкообразующего эпоксидного полимера. Примером такого соединения служит полиол (рис. 1.33.):



Рис. 1.33. Общая структурная формула полиола

где  $x$ ,  $y$  и  $z$  – целые числа, указывающие количество повторяющихся группданного фрагмента, температура плавления 40-50 °C. Коммерчески доступными соединениями являются соединения торговой марки Noverox или Prox E 117 производства фирмы Synthron, Inc. Prox E 117 представляет собой белое, воскообразное вещество, имеющее температуру плавления 45 °C, эпоксидный эквивалент 4250 и значение ГЛБ 27. Количество неионного ПАВ, использовали в диапазоне от 1 до 30 частей на 100 частей эпоксидного полимера, сополимера или терполимера от 0,05 до 3 мас.%, предпочтительно 0,2% до 0,6%.

Эмульсию эпоксидной смолы получали расплавлением поверхностно-активного вещества и добавляли его к эпоксидной смоле или наоборот, затем медленно добавляли воду до тех пор, пока эмульсия типа вода-в-масле не превратится в эмульсию типа масло-в-воде. Возможно добавление большого количества воды для получения сильно разбавленной эмульсии.

В качестве поверхностно-активных веществ защищены сополимер полиоксиэтиленоксипропилен торговой марки Pluronic F-108 производство фирмы BASF,

полиоксиэтилированное растительное масло торговой марки Emulphor EL-719 и октилфеноксиполиэтиленоксиэтанол торговой марки Igeral SA-630 производство GAF Corp.

В авторском свидетельстве СССР № 1524467 [162] описан способ получения вододисперсионной композиции для покрытий, включающий эмульсию эпоксидной смолы.

Получение вододисперсионной композиции достигается путем совмещения эпоксидно-полиамидной эмали ЭП-1155 с бутилглицидиловым эфиром и последующим перемешиванием с водой в присутствии эмульгатора – раствора натриевых солей полиэтиленполиаминполи - (метиленфосфоновых) кислот общей формулы при соотношении эпоксидно-полиамидная эмаль (в пересчете на эпоксидную смолу) : бутилглицидиловый эфир : эмульгатор : вода 1:0,20-0,32:0,005-0,034:0,90-1,60.

Для получения вододисперсионных композиций используют следующие компоненты:

Эпоксидно-полиамидная эмаль ЭП-1155 (ТУ 6-10-1504-75)

Бутилглицидиловый эфир УП-624 (ТУ 6-05-241-77) (БГЭ)

Полиамидная смола Л-19 (ТУ 6-05-1123-74)

2,4,6-Трис-(диметиламинометил) фенол УП 606/2 (ТУ 6-09-4136-75)

Раствор натриевых солей полиэтиленполиаминполи - (метиленфосфоновых) кислот ПАФ-13А (ТУ 6-02-1318-85)

Вододисперсионную композицию получали при следующем соотношении компонентов:

Компонент	мас. ч.
Эпоксидная смола	1
Бутилглицидиловый эфир	0,20-0,32
Эмульгатор	0,005-0,034
Вода	0,90-1,60

Способ получения вододисперсионной композиции для покрытия путем совмещения эпоксидного связующего с моноэпоксидным соединением и последующего перемешивания с водой в присутствии эмульгатора, отличающийся тем, что в качестве эпоксидного связующего используют эмаль ЭП-1155 на основе эпоксидной диановой смолы и олигоамидного отвердителя, в качестве моноэпоксидного соединения используют бутилглицидиловый эфир, а в качестве эмульгатора раствор натриевых солей полиэтиленполиаминполи - (метиленфосфоновых) кислот (рис. 1.34.) с  $n=1-3$ , где R представляет собой (рис. 1.35.):



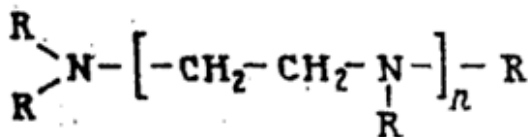


Рис. 1.34. Общая формула натриевых солей полиэтиленполиаминполи – (метиленфосфоновых) кислот

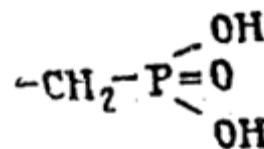


Рис. 1.35 Заместитель R

Изобретение позволяет устранить пенообразование при получении и нанесении композиций.

В патенте фирмы PPG Industries, Inc. [163] защищен состав для обработки волокон. Состав для обработки применим для стеклянных, углеродных и полиамидных волокон и включает в себя водную эмульсию эпоксидной смолы в качестве пленкообразователя.

В качестве эпоксидных полимерных пленкообразователей защищено применение эпоксидных полимеров в виде жидкостей, дисперсий или эмульсий типа масло-в-воде.

Коммерчески доступными примерами эпоксидных полимеров являются эпоксидная эмульсия торговой марки «EPI-Rez CMD W-60-5525» фирмы Interez Inc. с содержанием твердых веществ 60 процентов, pH 8,3, и средний размер частиц 1-4 мкм; дисперсия эпоксидной смолы торговой марки «CMD-W-35201» фирмы Interez Inc. с содержанием твердых веществ от  $60 \pm 2$  процентов.

Эпоксидный пленкообразующий компонент находится в количестве от 10 до 80 мас.% от общей массы водной композиции.

Водную химическую композицию готовят путем одновременного или последовательного добавления компонентов, предпочтительно чтобы компоненты находились в виде раствора.

Для обработки использованы высокомодульные стеклянные волокна. Водную композицию наносят на волокна в процессе формования, затем волокна формируют в непрерывные нити, сушат и нарезают.

Дисперсию эпоксидной смолы получали смешением эпоксидной смолы с поверхностно-активными веществами. Амин О и смазочный материал добавляли при перемешивании до полного растворения в основной смесительный резервуар. Смесь затем разбавляли до конечного объема.

В качестве сополимера и/или терполимера защищены продукты, имеющие поливинилпирролидон акрилат и/или акриловые фрагменты, которые способны к

сополимеризации друг с другом. Известны способы получения таких сополимеров с использованием полимеризации в растворе спирта или с азотными катализаторами или эмульсионной полимеризацией с использованием различных катализаторов. Так известно взаимодействие акрилата и/или акриловых мономеров с поливинилпирролидоном или N-виниламидом, в качестве акрилатных мономеров использованы этилакрилат или 2-этилгексилакрилат, привитые к поливинилпирролидону в виде эмульсии с использованием анионного катализатора пероксид сульфата аммония при нагревании. Для обеспечения высокой термической стабильности покрытия, целостности нитей стеклянных волокон, и более высоких механических свойств необходимо использование тройного сополимера. В качестве N-виниламидных мономеров защищено применение N-винил-N-метилацетамида, этилацетамида, фенилацетамидгидрохлорида, метилпропионамида, этилпропионамида, метилизобутирамида, метилбензамида.

Сополимер должен обладать способностью к диспергированию, эмульгированию или растворению в воде или в органическом растворителе, в качестве которых применяли этанол; бутилцеллозольв. Сополимеры с повышенным содержанием алкилакрилатов приводят к нерастворимости сополимеров в воде.

Коммерчески доступным примером терполимера является поливинилпирролидон/этилметакрилат/метакриловая кислота торговой марки Steppanhold R-1 или Steppez R-2 фирмы Stepan Company. Наиболее предпочтительно, чтобы сополимер содержал около 68% поливинилпирролидона. Количество сополимера находится в диапазоне от 1 до 30 мас.% от общей массы водного раствора для обработки стеклянных волокон. Указано, что сополимер может быть единственным защитным коллоидом или пленкообразующим материалом в водной композиции.

По патенту водная композиция может содержать аминный компонент. В качестве которого указано на использование соединения торговой марки Amine O фирмы Ciba Giegy или ICI Chemicals. Количество аминного компонента находится в диапазоне от 1 до 5 мас.% от общей массы водной композиции.

Волокна, обработанные полученной водной композицией обладают высокой целостностью, термической стабильностью и отличной перерабатываемостью.

В патенте фирмы Rhone-Poulenc Chimie [164] защищены акриловые латексные компоненты для приготовления водных эмульсий или дисперсионных красок, состоящих из от 96% до 99,9% по массе водных латексных дисперсий, и от 0,1% до 4% по массе водных эмульсий эпоксидных смол, которые содержат неионогенный поверхностно-активный агент.

Защищено в качестве эпоксидных смол использование смол бисфенольного типа, в частности эпоксидные смолы типа бисфенола А, новолачные или их смесь.

Коммерчески доступными примерами таких смол являются торговые марки EPIKOTE фирмы Shell, DER фирмы Dow Chemical, Araldite фирмы Ciba и ERL фирмы UCC.

Указано, что смолы должны иметь эпоксидный эквивалент от 160 до 2000, предпочтительно от 180 до 300.

Эпоксидные смолы эмульгируют при помощи неионных поверхностно-активных агентов. Примерами неионных поверхностно-активных агентов являются простые полиэфиры, такие как полиэтилен и/или полипропилен оксиды или алкилароматические полиэтилен и/или полипропилен гликолевые эфиры, полиалкиленгликоли торговой маркой «Tween» фирмы Atlas Powder Company, а так же аддукты арилполиоксиэтиленгликоли и ортоглицидиловые полиэфиры многоатомных фенолов. Поверхностно-активные вещества использованы в количестве от 1% до 20%, предпочтительно от 3% до 10% по отношению к массе эпоксидной смолы.

В патенте приведен пример соединения эпоксидной смолы и полиоксиалкиленгликоля с радикалом из 2-6 атомов углерода.

Водная дисперсия эпоксидной смолы стабилизирована путем включения в диглицидиловый эфир полиоксиалкиленгликоля.

Указано, что полиоксиалкиленгликоли получают взаимодействием этиленоксида и/или пропиленоксида с алифатическим спиртом, таким как гликоль с молекулярной массой от 5000 до 10000. Водная дисперсия содержит от 30% до 80% твердых веществ, предпочтительно от 50% до 70%.

Так же для повышения стабильности эпоксидная дисперсия может содержать реакционноспособный разбавитель в количестве от 1% до 25%, предпочтительно от 5% до 20% по массе по отношению к массе эпоксидной смолы.

В качестве реакционноспособных разбавителей использованы эпоксидированные ненасыщенные углеводороды и глицидиловые эфиры с 8-17 атомами углерода, алифатические спирты, такие как 2-этилгексил, додеканол.

В патенте фирмы «НПО Стеклопластик» [159] защищен способ получения эпоксидной дисперсии с высокой коллоидно-химической устойчивостью.

Технический результат заключается в прямом эмульгировании эпоксидной смолы в воде с помощью водорастворимого сополимера окиси этилена и окиси пропилена, блокированного диизоцианатом при следующем соотношении компонентов: эпоксидная смола 25-0,6 мас.%, эмульгатор 70-1,5 мас.%, вода – остальное. Кроме того, для увеличения стабильности эпоксидных смол дисперсия может дополнительно содержать полиэтиленгликоль в количестве 0,5-10 мас.%.

Блок-сополимер окиси этилена и окиси пропилена обеспечивает адгезионную связь замасливающих композиций со связующими на основе реакто- и термопластичных смол; повышает стабильность дисперсий некоторых эпоксидных смол.

Сочетание компонентов обеспечивает простой способ и низкую энергоемкость приготовления дисперсии – комнатная температура, скорость перемешивания 55-110 об/мин; высокую стабильность как концентрированных, так и разбавленных дисперсий; хорошую технологичность замасливающих композиций с применением этих дисперсий; получение стекломатериалов высокого качества.

Стабильная эпоксидная дисперсия получена при следующем соотношении компонентов:

Эпоксидная смола	0,6-25 мас.
Продукт взаимодействия гидроксилсодержащего сополимера окиси этилена и окиси пропилена и диизоцианата	1,5-70мас.
Вода	Остальное

Дисперсия готовится смешением расчетных количеств эпоксидной смолы, блок-сополимера окиси этилена и окиси пропилена, блокированного диизоцианатами, полиэтиленгликоля и воды при комнатной температуре и перемешивании со скоростью 55-110 об/мин.

Эпоксидная дисперсия по изобретению применима преимущественно в композициях для обработки стеклянного волокна.

В патенте фирмы Vantico Inc. [165] защищен способ получения композиций эпоксидных смол, содержащих:

а) от 10 до 90 мас.% водорастворимую или диспергируемую в воде эпоксидную смолу, имеющую более чем одну эпоксидную группу в молекуле;

б) от 90 до 10 мас.% аддукт полиамина (рис. 1.36.), полученный взаимодействием аддукта (рис. 1.37.) и полиамина (рис. 1.38.)

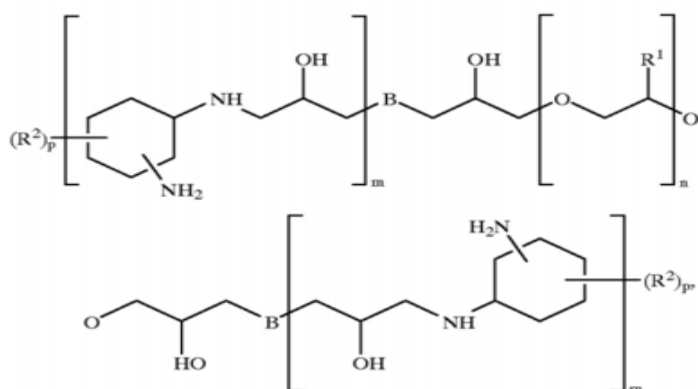


Рис. 1.36 Общая формула аддукта полиамина

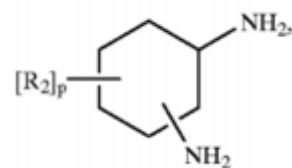
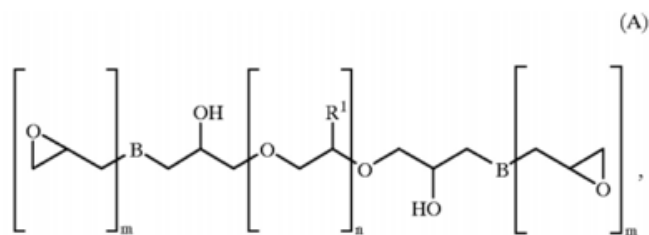


Рис. 1.37. Общая формула аддукта

Рис. 1.38. Общая формула полиамина

где сумма весовых процентов компонентов а) и б) составляет 100%.

в) алифатический, циклоалифатический, ароматический/алифатический, ароматический или гетероароматический моно- или полиамин;

г) добавку, выбранную из группы, разбавителей, наполнителей, армирующих агентов, пигментов, пигментных паст, красителей, антипиренов, тиксотропных агентов, пеногасителей, реактивных разбавителей, пластификаторов, антиоксидантов и светостабилизаторов;

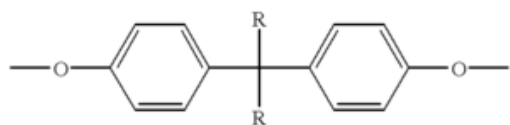
где в формулах на рис. 1.37.-1.39.:

$R_1$  представляет собой  $-H$  или  $-CH_3$ ,

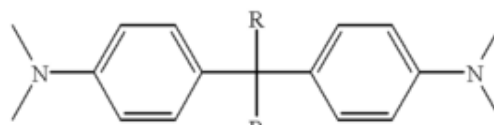
$R_2$  представляет  $-H$  или  $C_1$ - $C_{12}$ -алкил,

$r$  равно 1, 2 или 3,

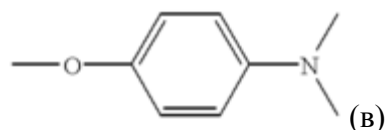
радикалы В каждый независимо друг от друга представляет собой одну из групп, изображенных на рис. 1.39.:



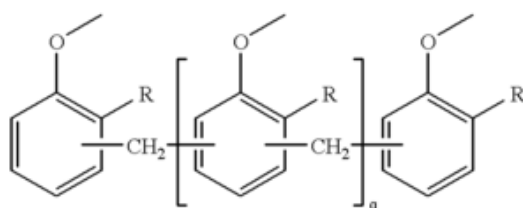
(а)



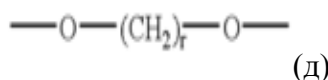
(б)



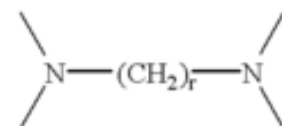
(в)



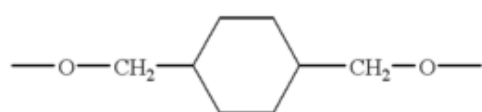
(г)



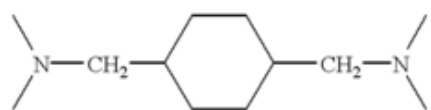
(д)



(е)



ж)



з)

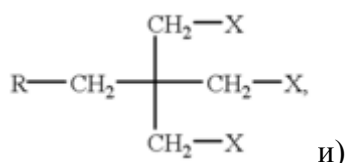


Рис. 1.39. Общие формулы заместителей В

где: X это > N– или –O–,

R представляет собой –H или –C H<sub>3</sub>, и

q целое число от 0 до 10,

m в формулах на рис. 28 и 29, в зависимости от функциональности группы В, целое число от 1 до 11,

n целое число от 2 до 100,

r на рис. 31 в формулах д и е целое число от 2 до 20.

Если R<sub>1</sub> в формулах на рис. 28 и 29 различные заместители, то соединения формул на рис. 1.38. и 1.39. распределены случайным образом или сгруппированы в блоки.

На рис. 1.38. в формулах а-г фенильные радикалы могут быть замещены на C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-алкил или атомами галогена, предпочтительно хлора или брома.

В качестве пленкообразующих защищено использование следующих типов эпоксидных смол:

1) на основе полиглицидиловых и поли-(β-метилглицидиловых) сложных эфиров, которые получают по реакции соединения, содержащего по меньшей мере две карбоксильные группы в молекуле и эпихлоргидрина или β-метилэпихлоргидрина.

В качестве соединений содержащих карбоксильные группы в молекуле указаны алифатические поликарбоновые кислоты. Примерами таких поликарбоновых кислот являются щавелевая кислота, янтарная кислота, глутаровая кислота, адипиновая кислота, димеризованная или тримеризованная линолевая кислота; циклоалифатические поликарбоновые кислоты, такие как тетрагидрофталевая кислота, 4-метилтетрагидрофталевая кислоты, гексагидрофталевая кислота или 4-метилгексагидрофталевая кислота; ароматические поликарбоновые кислоты, такие как фталевая кислота, изофталевая кислота и терефталевая кислота.

2) на основе полиглицидиловых эфиров или поли (β-метилглицидиловых) простых эфиров, которые получены путем взаимодействия соединения, содержащего две свободные спиртовые гидроксильные группы и/или фенольные группы и эпихлоргидрина или β-метилэпихлоргидрина, в щелочных условиях или в присутствии кислотного катализатора.

Глицидиловые эфиры этого типа получают из:

- ациклических спиртов, как правило, из этиленгликоля, диэтиленгликоля и высших поли(оксиэтилен)гликолей, 1,2-пропандиола или поли(оксипропилен)гликолей, 1,3-пропандиола, 1,4-бутандиола, поли(окситетраметилен)гликолей, 1,5-пентандиола, 1,6-гександиола, 2,4,6-гексантириол, глицерина, 1,1,1-триметилола, пентаэритрита, сорбита;

- из циклоалифатических спиртов, таких как 1,4-циклогексан-диметанол, бис-(4-гидроксициклогексил)-метан, или 2,2-бис-(4-гидроксициклогексил)-пропан;

- из моонуклеарных фенолов, таких как резорцин и гидрохинон, или из полициклических фенолов, таких как бис-(4-гидроксифенил)-метан, 4,4'-дигидроксибифенил, бис-(4-гидроксифенил)сульфон, 2,2-бис-(4-гидроксифенил)-пропан, 2,2-бис-(3,5-дибром-4-гидроксифенил)-пропан.

3) поли(N-глицидиловые) соединения, получаемые дегидрохлорированием продуктов реакции эпихлоргидрина с аминами, которые содержат два атома водорода в аминогруппе. Это такие амины как, анилин, н-бутиламин, бис-(4-аминофенил)-метан.

Поли(N-глицидиловые) соединения включают триглицидилизоцианурат, производные N,N'-диглицидиловых циклоалкиленовых мочевин, таких как мочевина или этилен, 1-пропилен-3-мочевина и производные диглицидиловых гидантоинов, обычно 5,5-диметилгидантоин.

4) поли(S-глицидиловые) соединения, предпочтительно бис-(S-глицидиловые) производные, которые получены из дитиолов, таких как 1,2-этандиола или бис-(4-фенилмеркаптометилового) эфира.

5) циклоалифатические эпоксидные смолы, в том числе бис-(2,3-эпоксициклопентил)-этил, 2,3-пентилэпоксициклоглицидиловый эфир, 1,2-бис-(2,3-эпоксициклопентан)-этан.

Указано, что предпочтительно использовать жидкие эпоксидные смолы или смеси твердых и жидких смол, или смолы в виде дисперсий в воде, при необходимости с небольшими количествами органических растворителей.

Особенно эффективно использование эпоксидных смол диглицидиловых эфиров бисфенола А или бисфенола F, а также эпоксидных новолаков.

Полиаминный компонент представляет собой растворимое в воде или растворителе соединение и отвечающее формуле, представленной на рис. 32:

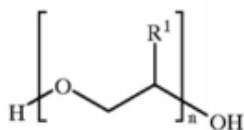


Рис. 32. Общая формула полиаминного компонента

В качестве эмульгаторов использованы триблок-сополимеры этиленгликоля и пропиленгликоля торговой марки Pluronic производства фирмы BASF – Pluronic PE 4300 молекулярная масса 1700, Pluronic PE 3100 молекулярная масса 1100.

Эмульсию эпоксидной смолы получали при следующем соотношении компонентов:

Компонент:	Число моль
Полиэтиленоксид (Mm=1000)	0.48
Триблоксополимер PEO-PPO-PEO	0.48
Диглицидиловый эфир бисфенола А (EEW=185 g/ mol)	2.5
Диглицидиловый эфир бисфенола F (EEW=160 g/mol)	1.6
BF <sub>3</sub> EtNH <sub>2</sub>	0,0177

Приготовление композиции осуществляли при температуре 130 °С в течение 3,5 часов.

В патенте [166] фирм ОАО «Ярославский научно- исследовательский институт лакокрасочной промышленности» и ОАО «Лакокраска» защищен способ получения эпоксидной эмульсии, включающий совмещение эпоксидной смолы с эмульгатором при перемешивании и нагревании и введением воды двумя порциями, в качестве эмульгатора используют эмульгатор неионного типа с гидрофильно-липофильным балансом 14-20 и/или анионный эмульгатор.

Указано, что перед добавлением эмульгатора в эпоксидную смолу при перемешивании возможно введение 0,1-25,0 мас.% органического растворителя для повышения дисперсности эмульсии.

В качестве эпоксидной смолы в способе использованы различные эпоксидные диановые смолы марок ЭД-20, ЭД-22, ЭД-20У, ЭД-14, ЭД-10, ЭД-8 (ГОСТ 10587-84), Э-40 (ТУ 6-21-48-90), Э-41 (ТУ 6-10-1316-84) и другие. В качестве неионных эмульгаторов использованы различные неионогенные эмульгаторы с гидрофильно-липофильным балансом 14-20, такие как этоксилаты моноэтаноламидов жирных кислот (Berol 387 ф. Berol Nobel), этоксилированные алкилфенолы (Triton X 405 ф. Union Carbide), этоксилированные жирные спирты (Disponil 23 ф. Henkel).

В качестве анионных эмульгаторов в способе использованы различные анионные эмульгаторы, например натриевые или аммониевые соли сульфированных жирных спиртов (алкилсульфат натрия ТУ 2481-007-131-644-01-93) и др.

В качестве органических растворителей применяли этилцеллозольв технический (ГОСТ 8318-88), бутилцеллозольв (ТУ 6-01-646-84), ксилол нефтяной (ГОСТ 9410-78) и др.

Эмульсию получали при следующем соотношении компонентов:

Компонент	масса (г.)
-----------	------------



Эпоксидная смола	50
Неионный эмульгатор	5
Анионный эмульгатор	5
Вода	50

Стабильную эмульсию получали при перемешивании при 80 °С в течение 10 минут. Затем вводили двумя порциями воду: сначала 22,5 г воды, через 120 минут оставшееся количество 22,5 г воды.

Изобретение относится к области приготовления лакокрасочных материалов, используемых для получения декоративно-защитных и грунтовочных покрытий, обладающих высокой атмосферостойкостью, коррозионно-стойкостью.

В патенте Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева [167] защищен способ получения вододисперсионной эпоксидной композиции, которая содержит эпоксидную смолу, эмульгатор – сополимер окиси этилена и окиси пропилена и соэмульгатор – триглицидилфосфат при следующем соотношении компонентов: эпоксидная смола:эмульгатор:соэмульгатор:вода – 1:0,005-0,035:0,005-0,05:0,7-170.

Причинно-следственная связь между совокупностью признаков изобретения и достижением технических результатов заключается в том, что триглицидилфосфат играет роль соэмульгатора, повышающего устойчивость эмульсии, и расширяет диапазон соотношений смола - вода, в свою очередь расширяет функциональные возможности композиции; сочетание триглицидилфосфата с моноглицидилфосфатом ускоряет процесс эмульгирования, повышает стабильность эмульсий некоторых высокомолекулярных эпоксидных смол; введение низковязких глицидилфосфатов существенно снижает вязкость эмульсии.

Сочетание всех существенных признаков изобретения обеспечивает высокую коллоидно-химическую устойчивость эмульсий, снижение вязкости эмульсий, расширение функциональных возможностей композиции, заключающееся в использовании композиции в качестве аппрета для стеклянных и базальтовых волокон.

Для получения вододисперсионных композиций использованы следующие компоненты:

- эпоксидные смолы: ЭП-1155 (ТУ 6-10-1504-75), ЭП-793 (ТУ 6-10-1538-75), ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), Э-45 (ТУ 6-10-1587-76),

- поверхностно-активные вещества (ПАВ) в качестве которых использовали сополимеры окиси этилена и окиси пропилена  $R(C_3H_6O)_m(C_2H_4O)_nH$ , где R - алкильный радикал C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>, m = 14, n = 18 - 102.

Для увеличения стабильности эмульсия может содержать разбавитель эпоксидных смол - моноглицидилфосфат в количестве 0,03-0,05 мас. ч.

Технический результат достигается при следующем соотношении компонентов:

Компонент:	мас. ч
Эпоксидная смола	1
Блоксополимер окиси этилена и окиси пропилена	0,005-0,035
Триглицидилфосфат	0,005-0,05
Вода	0,7-170

Эмульсию получали смешением расчетного количества воды, ПАВ и триглицидилфосфата. Затем вводили при температуре 20-25 °C при перемешивании со скоростью 1000-3500 об/мин эпоксидную смолу. Композицию разбавляли водой до необходимой концентрации.

Изобретение относится к способам получения водоземulsionных эпоксидных композиций для защитных покрытий, обработки минеральных волокон (стекло, базальт).

В патенте фирмы Air Products And Chemicals, Inc. [168] защищены водные эмульсии на основе эпоксидных смол и их использование в качестве покрытий. Композиции получают эмульгированием низкомолекулярных эпоксидных смол в воде при помощи полиолов.

В качестве эпоксидных смол защищены диглицидиловые эфиры бисфенола-А (ДГЭБА).

Общая структура смол, полученных полимеризацией многофункциональных эпоксидов, отличается от линейной структуры смолы типа бисфенол-А. В процессе катионной полимеризации, спирт или воду подают в качестве инициатора полимеризации. Эта реакция в общем виде представлена на рис. 1.40.:

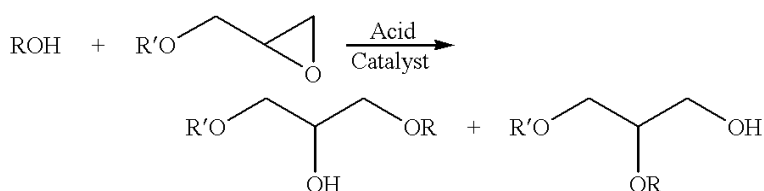


Рис. 1.40. Общий вид реакции катионной полимеризации

Этот процесс может происходить на обоих концах бифункциональной смолы и даже при малых степенях реакции будет получен сильно разветвленный материал.

Монофункциональные эпоксидные соединения включают соединения, содержащие одну 1,2-оксирановую группу на молекулу. Примерами таких соединений являются фенилглицидиловый эфир, крезилглицидиловый эфир и глицидиловые эфиры спиртов.

Примерами полиненасыщенных эпоксидных органических соединений являются олигомеры эпихлоргидрина, глицидиловые эфиры многоатомных спиртов, производные глицидиловых триазинов и глицидиловых эфиров многоатомных фенолов.

Глицидиловые эфиры многоатомных фенолов, включают глицидиловые эфиры двухосновных фенолов, в том числе резорцин, гидрохинон, бис-(4-гидрокси-3,5-дифторфенил)-метан, 1,1-бис-(4-гидроксифенил)-этан, 2,2-бис-(4-гидрокси-3-метилфенил)-пропан, 2,2-бис-(4-гидрокси-3,5-дихлорфенил)-пропан, 2,2-бис-(4-гидроксифенил)-пропан (более известный как бисфенол А), и бис-(4-гидроксифенил)-метан (более известный как бисфенол F).

Коммерчески доступными продуктами являются циклоалифатические эпоксидные смолы фирмы Union Carbide Corporation торговых марок ERL-4221, ERL-4299, и ERL-4206.

Указано на возможность использования эпоксидных новолачных смолы, которые являются глицидиловыми эфирами новолачных смол.

Для приготовления стабильной эмульсии или дисперсии мономера использованы поверхностно-активные вещества, имеющие в своем составе окись этилена.

В качестве поверхностно-активных веществ защищены неионные ПАВ. Неионные поверхностно-активные вещества представляют собой амфифильные молекулы, которые содержат как гидрофильную (водорастворимую) часть и гидрофобную часть. Указано на преимущества использования такого класса поверхностно-активных соединений как блок-сополимеры полиэтилен-полипропилен оксида.

При выборе эмульгатора руководствовались такой характеристикой, как гидрофильно-липофильный баланс поверхностно-активного вещества. Для неионогенного ПАВ, ГЛБ определяется по формуле 1:

$$HLB = E/5 \quad (1)$$

- где E это массовые проценты гидрофильных групп в поверхностно-активном веществе.

Установлено, что для получения стабильной эмульсии типа масло-в-воде, поверхностно-активное вещество должно обладать высоким значением ГЛБ. Указано, что для эмульгирования эпоксидной смолы торговой марки EPON 828 (эпоксидный эквивалент 188-195) в воде пригодны неионогенные ПАВ с ГЛБ приблизительно равным 18. Коммерчески доступным поверхностно-активным веществом является соединение торговой марки HYDROPALAT 65 фирмы Henkel Corporation.

Количество эмульгатора находится в диапазоне от 1 до 20 мас.%, предпочтительно от 3 до 10 мас.% от массы эпоксидной смолы.

Коммерчески доступной эмульсией эпоксидной смолы является торговая марка Epi-Res 3510 фирмы Shell Chemical Co.

Водная эмульсия в композиции содержится в количестве от 10 до 90 мас%, предпочтительно от 30 до 70 мас%.

В патенте фирмы Owens Corning [169] защищена водная эпоксидная композиция, содержащая полимерную эмульсию, связующие агенты, катионный смазочный материал и кислоту. Эпоксидная эмульсия содержит низкомолекулярную эпоксидную смолу и один или несколько поверхностно-активных веществ. Защищено применение эпоксидных смол с эпоксидным эквивалентом от 175 до 225, предпочтительно 175-190.

Возможно содержание в композиции неионного смазочного материала, полиуретанового пленкообразователя и антистатика. Смазывающая композиция применима для стеклянных волокон, которые используют для армирования композиционных материалов с целью повышения механических свойств, устойчивости к растрескиванию и облегчения процессов переработки.

В качестве пленкообразующих веществ защищено использование эпоксидных эмульсий, содержащих эпоксидную смолу и поверхностно-активное вещество. Используются эпоксидные смолы с молекулярной массой от 350 до 450 и эпоксидным эквивалентом массы от 175 до 225. Примеры эпоксидных пленкообразующих смол включают торговые марки EPON 825 и EPON 826 производство фирмы Resolution; DER 330 и DER 331 производство фирмы Dow Chemical; YD 127 и YD128 производство фирмы Epotec.

Использование жидких низкомолекулярных эпоксидных смол уменьшает или даже устраняет необходимость использования растворителей.

Кроме того, низкомолекулярные эпоксидные эмульсии по изобретению являются прозрачными и легко диспергируемыми в воде.

В качестве эмульгаторов для эпоксидных смол используют октилфеноксиполиэтоксиэтанола (например, торговая марка Triton X-100, ф. Union Carbide Corp.) и блок-сополимеры окиси этилена и окиси пропилена (например, Pluronic F77, Pluronic P103, Pluronic L101, Pluronic P105 ф. BASF). Лучше всего сочетание двух эмульгаторов, например Pluronic L101 и Pluronic P105, их содержание лежит в пределах от 10 до 20% от массы эпоксидной эмульсии.

Эпоксидная эмульсия содержит нелетучих компонентов в количестве от 61 до 64%.

В патенте фирмы Momentive Speciality Chemicals [170] защищен способ получения смоляной дисперсии, содержащей эпоксидную смолу в количестве от 30 до 100 мас.% и новолачную смолу в количестве от 0 до 70 мас.%, содиспергатор на основе этоксилата касторового масла, этоксилата гидрогенизированного касторового масла, этоксилата

алкилфенола, этоксилата жирного спирта, этоксилата олеиновой кислоты, этоксилата оксоспирта, алкоксилата жирного спирта и/или поливинилового спирта в количестве от 4 до 18 мас. %.

Количество эпоксидной смолы составляет от 30 до 100 мас. %, а новолачной смолы - от 70 до 0 мас. % в пересчете на массу обоих этих смоляных компонентов. Более предпочтительны смоляные дисперсии с содержанием эпоксидной смолы от 50 до 80 мас. %, поскольку при этом обеспечивается оптимальная плотность сетчатой структуры.

Водная смоляная дисперсия по патенту содержит содиспергатор на основе этоксилата касторового масла, этоксилата гидрогенизированного касторового масла, этоксилата алкилфенола, этоксилата жирного спирта, этоксилата олеиновой кислоты, этоксилата оксоспирта, алкоксилата жирного спирта и/или поливинилового спирта, в количестве от 4 до 18 мас. %, предпочтительно от 3 до 10 мас. %, в пересчете на всю массу. При содержании содиспергатора менее 4 мас. % не обеспечивается достаточное действие, а при содержании более 18 мас. % ухудшаются конечные свойства, например водорастворимость продукта.

Наиболее предпочтительно использовать поливиниловый спирт со степенью гидролиза от 80 до 95% и с молекулярной массой от 30000 до 70000 г/моль, поскольку он одновременно обладает действием эмульгатора и защитного коллоида.

В качестве стабилизатора защищено использование соединений на основе высокомолекулярных спиртов или же производных целлюлозы, на основе крахмала, декстрина, полиакриловой кислоты и/или ее сополимерных солей, поли-N-винилметилацетамида, сополимеров винилпирролидона, предпочтительно в концентрации от 0,2 до 2 мас. % в пересчете на массу всей смеси. Благодаря этому повышается стабильность дисперсии. Особенно предпочтительно использовать в качестве стабилизатора метоксицеллюлозу.

Дисперсию получали при следующем соотношении компонентов:

Компоненты	масс. %
Эпоксидная смола	30-100
Новолачная смола	0-70
Содиспергатор	4-18
Добавки	0-20
Вода	Остальное

Полученная дисперсия применима для модификации текстильных, минеральных, металлических или пластмассовых волокон, нетканых материалов, тканей, шерсти или гладких поверхностей.

В патенте, принадлежащем Государственному научному учреждению «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси» [171], защищен способ получения эпоксидной дисперсии, содержащей эпоксидную смолу, воду, эмульгатор и стабилизатор.

При получении дисперсии использовали следующие компоненты: жидкую бисфенольную А эпоксидную смолу марки ЭД-20, неионогенный эмульгатор – 70%-ный водный алкилполиэтиленгликолевый эфир с 28 молями этиленоксида (ГЛБ 15, молекулярная масса 1400, производство Германия), стабилизатор – 50%-ные водные дисперсии полимеров (сополимера полиэфиров акриловой и метакриловой кислот или карбоксилированного бутадиенстирольного, или стирольного, или полиметилсилоксанового, производство Германия).

Водная дисперсия полимеров – нетоксичный, экологически безопасный материал, выполняющий роль стабилизирующего агента, благодаря наличию гидрофобных участков на поверхности его частиц, взаимодействующих с гидрофобными участками поверхности капель смолы, что обеспечивает формирование защитной пленки высокой механической прочности, препятствующей коалесценции капель.

Сочетание всех признаков изобретения обеспечивает низкую энергоемкость процесса получения дисперсии, высокую стабильность концентрированных и разбавленных дисперсий, получение гидрофобных защитных покрытий.

Получение стабильной эпоксидной дисперсии достигнуто при следующем соотношении компонентов:

Компоненты	масс. частей
Эпоксидная смола	1,0
Эмульгатор	0,002-0,08
Стабилизатор	0,002-0,08
Вода	0,5-1,8

Эпоксидную дисперсию получали при перемешивании компонентов со скоростью 500 об/мин, при температуре  $20 \pm 5$  °C.

Эпоксидные дисперсии по изобретению применимы в качестве пленкообразователей при получении лакокрасочных покрытий защитного действия, гидрофобно-пластифицирующих добавок для уплотнения бетонов и строительных растворов, а также гидрофобизирующих препаратов.

В патенте фирмы HUBEI FEILINUA QUARTZ GLASS CO LTD [174] защищена текстильная водная композиция, состоящая из водорастворимой эпоксидной смолы в количестве от 1 до 30%, модифицированной эпоксидной смолы в количестве от 0,1 до 10%,

катионного поверхностно-активного вещества в количестве от 0,1 до 2,0%, неионного поверхностно-активного соединения в количестве от 0,1 до 2,0%, других добавок и деионизированной воды в количестве от 20 до 95%.

Волокна, обработанные водной композицией, обеспечивают высокую производительность процесса и хорошие текстильные свойства, высокую прочность на разрыв. Композиты, армированные такими волокнами, могут быть использованы в аэрокосмической, военной промышленности, для изоляции и в других областях народного хозяйства.

В качестве катионного ПАВ защищены аминные соли, имидазолин, соли амидов.

В качестве неионогенных поверхностно-активных веществ защищены простые эфиры полиоксиэтилена, сложные эфиры, химически модифицированные минеральными маслами полиоксиэтиленовые эфиры.

Модификация эпоксидной смолы осуществляется путем химической модификации в водорастворимых или вододисперсионных химических соединениях. В качестве водорастворимых эпоксидных смол использованы смолы с относительной молекулярной массой от 100 до 1200, предпочтительно от 110 до 1000, средний размер частиц эмульсии лежит в пределах от 0,1 до 1 мкм.

В патенте фирмы OCV Intellectual Capital [172] защищен способ получения водной эпоксидной композиции для высокоэффективных стеклянных волокон и композитных материалов на их основе, содержащей эпоксидный пленкообразователь.

Эпоксидная эмульсия содержит жидкую низкомолекулярную эпоксидную смолу и поверхностно-активные вещества. Защищено использование эпоксидных смол с эпоксидным эквивалентом от 185 до 192 и молекулярной массой от 370 до 384, содержащих, по меньшей мере, одну эпоксидную или оксирановую группу в молекуле. В качестве примеров защищены эпоксидные смолы торговых марок Epon® 828 производство фирмы Hexion Specialties Chemicals Incorporated, DER 331 производство фирмы Dow Chemical, ARALDITE 6010 производство фирмы Huntsman, Epotuf 37-140 производство фирмы Reichhold Chemical Co.

В качестве поверхностно-активных веществ защищено использование соединений торговых марок Triton X-100, Pluronic P103, Pluronic F77, Pluronic 10R5, Pluronic P105, Pluronic L101.

Поверхностно-активные вещества использованы в эмульсии в количестве от 10 до 25%.

Эпоксидная эмульсия содержится в замасливающей композиции в количестве от 60 до 90 мас.%, предпочтительно от 70 до 80 мас.%.

Указано на возможность использования готовых коммерчески доступных водных эпоксидных дисперсий торговых марок EPI-Rez 3510 Resin-W-60, которая содержит жидкую низкомолекулярную эпоксидную смолу типа бисфенол А (например, EPON 828); EPI-Rez 3515 Resin-W-60 – водная дисперсия полутвердой бисфенольной эпоксидной смолы; EPI-Rez 3519 Resin-W-50 – водная дисперсия акрилонитрил-бутадиеновой модифицированной эпоксидной смолы; EPI-Rez 3520 Resin-WY-55 – водная дисперсия полутвердой бисфенольной эпоксидной смолы (например, EPON 1001) с органическим растворителем; EPI-Rez 3522 Resin-W-60 – водная дисперсия твердой эпоксидной смолы типа бисфенол А (например, EPON 1002); EPI-Rez 3535 Resin-WY-50 – водная дисперсия твердой эпоксидной смолы типа бисфенола А (например, EPON 1004) с органическим растворителем; EPI-Rez 3540 Resin-WY-55 – водная дисперсия твердой эпоксидной смолы типа бисфенола А (например, EPON 1007) с органическим растворителем или EPI-Rez 3546 Resin-WH-53 без растворителя; EPI-Rez 6006 Resin-W-70 – водная дисперсия эпоксидированной окрезилформальдегидной новолачной смолы. Все вышеперечисленные эпоксидные дисперсии произведены фирмой Resolution Performance Products.

Полиуретановый пленкообразователь повышает целостность композиции. В композиции находится на уровне 2-10 мас.%, предпочтительно в количестве от 2,5 до 7,5 мас.%, наиболее предпочтительно 5,1 мас.%. В качестве полиуретановых дисперсий использованы такие торговые марки, как Hydrosize® U1-01, U1-03, U2-01, U4-01, U5-01, U6-01, U6-03 и U7-01 производство фирмы Hydrosize Technologies Inc.

В состав замасливающей композиции дополнительно входит вода для растворения или диспергирования компонентов. Её содержание может достигать 92 %.

В патенте фирмы 3B FIBREGLASS SPRL [173] защищена водная композиция для обработки стеклянных волокон, включающая:

- (а) смесь связующего агента на основе силана,
- (б) пленкообразующее вещество,
- (в) добавки,

По патенту пленкообразователь представляет собой одно или смесь нескольких соединений, в качестве которых использованы:

- а) эмульсия эпоксидной смолы на основе смол бисфенольного типа (А и F), эпоксидно-новолачного типа и эпоксидно-крезол-новолачного типа,
- б) эмульсия эпоксидно-эфирной смолы,
- в) эмульсия эпоксидно-уретановой смолы,
- г) полиэфирная эмульсия,
- д) винилэфирная эмульсия.



Наибольший технический результат достигнут при использовании пленкообразователя на основе смолы бисфенольного типа (в частности бисфенола А).

Защищены пленкообразующие соединения, включающие эпоксидные, насыщенные или ненасыщенные полиэфирные смолы, виниловые эфиры, фенольные смолы. Коммерчески доступными продуктами являются торговые марки Neoxil производство фирмы DSM и Epi-Rez производство фирмы Hexion-Momentive. Пленкообразователь присутствует в количестве от 40 до 80 мас.%. Наиболее предпочтительное содержание пленкообразователя находится на уровне 60-65 мас.%.

Пленкообразователь может быть модифицирован путем добавления типовых добавок, способных повышать прочностные характеристики армированных композитов. Примерами модификаторов являются эластомеры, растворимые в пленкообразователе, такие как карбоксилированный бутадиен акрилонитрильный сополимер (СТВН), карбоксилированный бутадиен гомополимер (СТВ), эпоксидированный бутадиен-акрилонитрильный полимер (ЕТВН), винилированные бутадиен-акрилонитрильные полимеры (VTB), это продукты фирмы Emerald Performance Materials; или частицы каучука, предварительно диспергированные в эпоксидной смоле, продукты фирмы Капека в качестве марок Капе Асе МХ.

Пленкообразователь представляет собой эмульсию эпоксидной смолы. В качестве эмульгаторов использованы такие соединения, как октилфеноксиполиэтоксиэтанол (торговая марка Тритон Х-100, ф. Union Carbide Corp.), блок-сополимер окиси этилена и окиси пропилена (торговая марка Pluronic P103, ф. BASF), блок-сополимер окиси этилена и окиси пропилена (торговая марка Pluronic F77, ф. BASF), блок-сополимер окиси этилена и окиси пропилена (торговая марка Pluronic L101, ф. BASF), блок-сополимер окиси этилена и окиси пропилена (торговая марка Pluronic P105 ф. BASF).

Важно чтобы эмульсия эпоксидной смолы содержала два или более эмульгатора. Наиболее предпочтительное содержание эмульгаторов в пленкообразователе 10-20 масс.% от общей массы пленкообразователя.

В автореферате кандидатской диссертации [175] исследованы вопросы структурообразования эмульсий воды в термореактивном олигомере, а также суспензий, полученных на их основе; рассмотрены реологические свойства эмульсий и суспензий в термореактивном олигомере во всем диапазоне концентраций, а также влияние на них добавки поверхностно-активных веществ; дана оценка изменения реологических свойств композиций при одновременном протекании химических реакций отверждения минеральной дисперсной фазы и отверждения эпоксидного олигомера; изучен комплекс физико-

механических свойств ПКМ, сформированного при переходе эмульсии воды в олигоэпоксиде в суспензию минеральной дисперсной фазы в эпоксидном олигомере.

В качестве объектов исследования были выбраны:

- олигоэпоксиды на основе диглицидилового эфира бисфенола-А (марок DER-330, ЭД-20, ЭД-16),

- в качестве второй фазы эмульсии использовали низкомолекулярные жидкости, различающиеся своей химической природой: воду, глицерин, этилсиликат (ЭТС-40), силиконовое и вазелиновые,

- в качестве модификаторов эмульсий применяли поверхностно-активные вещества, различающиеся механизмом действия: неионогенный ПАВ (н-ПАВ) марки ВУК LP-6587 («ВУК-Chemie GmbH», Deutschland), ионогенный анионный ПАВ (а-ПАВ) додецилсульфат натрия (ДСН).

В работе изучалось влияние различных количеств а-ПАВ и н-ПАВ, вводимых в ЭД-20, на характер изменения вязкости. Было установлено, что снижение эффекта наиболее явно наблюдается в случае, когда в эмульсию вводили а-ПАВ. Это связано с тем, что а-ПАВ снижает межфазное натяжение в большей степени, чем н-ПАВ (рис. 1.41.).

Важным показателем, определяющим реологическое поведение эмульсий, является возможность смачивания поверхности дисперсионной среды жидкостью, образующей в процессе течения дисперсную фазу. Смачивание определяется коэффициентом растекания  $S_{21}$  (формула 2):

$$S_{21} = \sigma_2 - \sigma_{21} - \sigma_1 \quad (2)$$

где  $\sigma_2$  и  $\sigma_1$  - поверхностные натяжения дисперсной фазы и дисперсионной

среды соответственно,  $\sigma_{21}$  - межфазное натяжение на границе двух жидкостей.

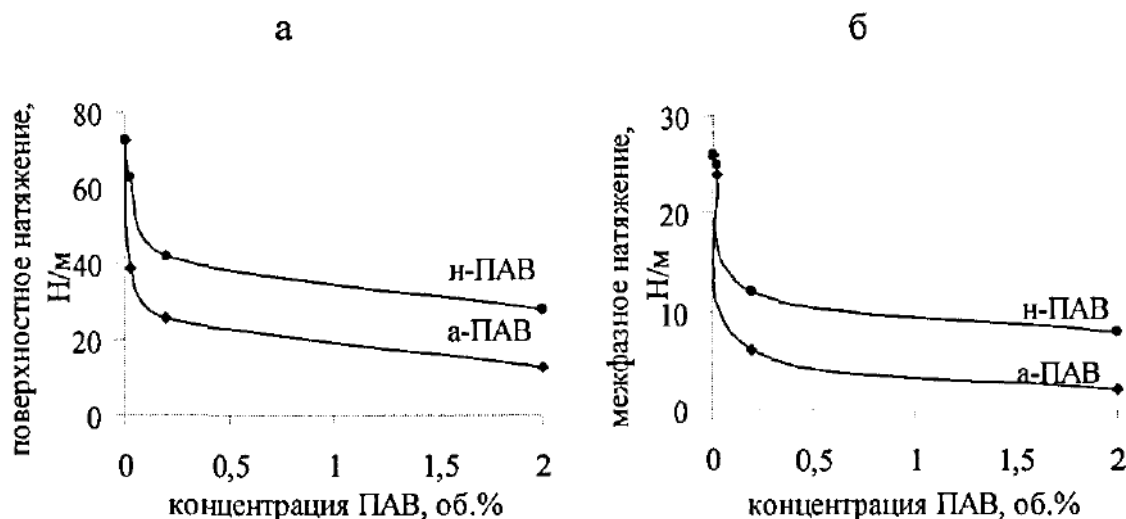


Рис. 1.41. Зависимость поверхностного натяжения воды и межфазного натяжения в эмульсии от концентрации ПАВ

Положительное значение коэффициента растекания соответствует смачиванию, а отрицательное - несмачиванию. При высоком значении поверхностного натяжения дисперсной фазы ( $\sigma_2$ ) коэффициент растекания может принимать отрицательное значение.

Таким образом, для исследованных эмульсий, в которых низковязкая дисперсная фаза смачивает дисперсионную среду, с ростом концентрации дисперсной фазы наблюдается падение вязкости. Для эмульсий, в которых низковязкая дисперсная фаза не смачивает дисперсионную среду при увеличении концентрации дисперсной фазы, наблюдается рост вязкости.

В докторской диссертационной работе [176] объектом исследования являются композиции, состоящие из эпоксидных смол на основе диглицидилового эфира бисфенола А, отвердителя 2-этил-4-метилимидазол и неионного эмульгатора. Интерес к данным эпоксидным смолам вызван тем, что они применимы в композициях для обработки стеклянных материалов без использования растворителей.

Модельная система «эпоксидная смола – эмульгатор» состоит из эпоксидной смолы Shell EPON 828 (ф. Shell Chemical Comp.) и неионного эмульгатора Triton X-100 (ф. Aldrich).

Поверхностно-активное вещество Triton X-100 представляет собой молекулу, которая содержит как гидрофильные, так и гидрофобные участки (рис. 1.42.). Именно эта двойственность придает высокую поверхностную активность и хорошую совместимость со смолой.

Высокая поверхностная активность позволяет гидрофобной части молекулы эмульгатора взаимодействовать с эпоксидной смолой с образованием эмульсии. Гидрофильные участки эмульгатора связаны с водной фазой.

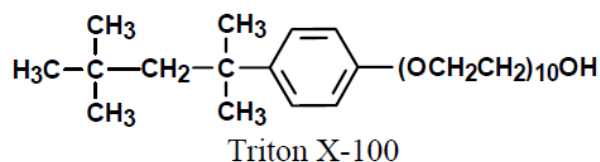


Рис. 1.42. Формула Triton X-100

В качестве отвердителя использовали имидазол ЕМІ-24 (ф. Aldrich). Для сравнения была выбрана, имеющаяся в продаже водная эпоксидная композиция торговой марки EPI-REZ 3510-W-60 фирмы Shell. Модельная система используется в основном для обработки стекловолокон и композитов.

Единственное различие между модельной и коммерческой системой состоит в том, что коммерческая система приготовлена без использования поверхностно-активных веществ. К тому же коммерческая система приготовлена без добавления воды.

По внешнему виду и толщине коммерческие и модельные пленкообразующие не отличаются.

Процесс получения водорастворимой эпоксидной композиции ведут в трехгорлой колбе при нагревании до 50 °C на масляной бане. Эпоксидную смолу смешивали с эмульгатором и отвердителем при помощи механической мешалки. Эпоксидная смола в композиции находится в количестве 60 мас.% от массы твердых веществ.

Содержание смолы в коммерческой модели EPI-REZ 3510-W-60 составляет так же 60 процентов от массы твердых веществ, средний диаметр частиц лежит в диапазоне 2,0 – 2,5 мкм. Эпоксидная дисперсия фирмы Shell EPI-REZ 3510-W-60 стабильна в течение длительного периода времени. Модельная система стабильна только в течение нескольких дней, затем происходит значительное осаждение частиц.

Достаточно большой диаметр частиц и низкая стабильность связаны с тем, что в модельной системе не использованы добавки, такие как со-ПАВ, стабилизаторы и другие.

В книге Наумова В. Н. [184] в одной из глав обсуждается проблема стабильности эмульсий.

Как правило, эмульсии являются грубодисперсными системами, поскольку очень мелкие капельки быстро исчезают вследствие изотермической перегонки.

Получают эмульсии главным образом путем механического диспергирования (встряхиванием, энергичным перемешиванием, воздействием ультразвука), а также выдавливания вещества дисперсной фазы через тонкие отверстия в дисперсионную среду под большим давлением.

Наряду с диспергированием применяют также конденсационные методы замены растворителя и взаимной конденсации паров.

В работе приведено сравнение разбавленных и концентрированных эмульсий.

Разбавленные эмульсии представляют собой относительно устойчивую систему, поскольку вероятность столкновения капель при малых концентрациях дисперсной фазы невелика.

Значительный интерес представляют концентрированные эмульсии, в которых концентрация дисперсной фазы составляет обычно десятки процентов. Такие системы не могут быть устойчивы без стабилизации.

Вещества, стабилизирующие эмульсию, называются эмульгаторами.

Неустойчивость эмульсий связана с избытком межфазной энергии и, следовательно,

эмульгаторами должны быть ПАВ, снижающие энергию на границе раздела фаз. Применение ПАВ в некоторых случаях снижает настолько межфазную энергию, что происходит самопроизвольное диспергирование с образованием бесконечно устойчивых эмульсий, к ним относятся, например, эмульсолы.

Но эмульгирующее действие сводится не только к снижению межфазной энергии. Так, короткоцепочные спирты и жирные кислоты с числом атомов углерода в цепи  $n_c < 8$  не являются типичными эмульгаторами. Наилучшей эмульгирующей способностью обладают ПАВ с  $n_c$  от 10 до 18. С дальнейшим ростом длины цепи эмульгирующая способность ослабевает. Существует некоторое оптимальное соотношение гидрофильных и липофильных (гидрофобных) свойств дифильных молекул ПАВ, необходимое для эмульгирования.

Гидрофильные свойства, одинаковые для всего ряда, определяются взаимодействием полярной группы с водой, липофильные – взаимодействием неполярной цепи переменной длины с маслом. В результате преобладающей гидрофильности короткоцепочечных ПАВ происходит втягивание из пограничного слоя в водную фазу, в то время как длинноцепочечные ПАВ с преобладающими липофильными свойствами втягиваются в фазу масла.

Для хорошего эмульгирующего действия необходима относительная уравновешенность с некоторым дебалансом в пользу полярной или неполярной частей. Это свойство эмульгатора отражает термин гидрофильно – липофильный баланс (ГЛБ).

Прекрасными эмульгаторами являются мыла с числом  $n_c$  от 12 до 18 (олеаты, стеараты, и другие). Они адсорбируются на межфазной границе и образуют, вследствие сильной боковой когезии неполярных цепей структурированные ориентированные слои, которые по механическим свойствам подобны гелеобразным конденсационным структурам. Эти слои обращены ионогенными группами к воде, а неполярными цепями – к маслу.

Таким образом, стабилизирующее действие эмульгатора заключается не столько в снижении межфазной энергии, сколько в образовании структурно-механического барьера, обеспечивающего устойчивость эмульсии. Это общее положение хорошо подтверждается при рассмотрении действия твердых эмульгаторов.

Для практических целей необходимо знать какой тип эмульсии (масло-в-воде или вода-в-масле) образуется при совместном диспергировании масла и воды. В концентрированных системах тип эмульсии определяется ГЛБ эмульгатора; если он сдвинут в сторону гидрофильности, получается прямая эмульсия (масло-в-воде) и наоборот.

Большинство промышленных ПАВ химически стабильны. Среди немногих исключений – алкилсульфаты, которые при обычных условиях хранения химически неустойчивы из-за кислотного гидролиза.

В докторской диссертации [185] для получения водных дисперсий были выбраны два вида ПАВ: анионное и неионогенные полимерные ПАВ. Это дает хорошую совместимость с фазой смолы.

В ходе многочисленных экспериментов было установлено, что для получения стабильных дисперсий необходимо два эмульгатора: анионное и неионогенное полимерное ПАВ. Причем анионное ПАВ отвечает за формирование структуры водной дисперсии (снижает межфазное натяжение между частицами и воды), а неионогенное ПАВ обеспечивает хорошую агрегативную устойчивость и совместимость с пигментами и наполнителями. Было выявлено, что оптимальное соотношение двух эмульгаторов – 1/1 и количество их должно быть 2-3% от общей реакционной массы. С другим соотношением и количеством эмульгаторов в водной дисперсии наблюдается проблемы с диспергированием или потеря агрегативной устойчивости. В табл. 1.26 показана зависимость устойчивости и размера частиц дисперсии от соотношения ПАВ.

Таблица 1.26. Зависимость устойчивости и размера частиц дисперсии ВАО от соотношения ПАВ

Соотношение ПАВ	Ионный – 0%, неионный – 100%	Ионный – 25%, неионный – 75%	Ионный – 50%, неионный – 50%	Ионный – 75%, неионный – 25%	Ионный – 100%, неионный – 0%
Устойчивость, мес	36	36	36	12	0,5
Размер частиц, нм	250	150	70-90	100	100

Данное количество ПАВ является весьма хорошим показателем, поскольку, чем меньше ПАВ в смоле, тем более высокой стойкостью к воде обладает сухая плёнка.

Эмульгирование осуществляли добавлением эмульгаторов и других необходимых добавок в смолу. При температуре 70 °С и скорости мешалки 70 об/мин постепенно подавали воду.

Указано, что предпочтительна медленная непрерывная подача воды, поскольку прикладывается лишь небольшой механический сдвиг, разбивание больших капель воды представляет собой медленный процесс. Всю воду добавляли примерно в течение 4 часов.

Сначала образуется эмульсия типа «вода в масле». При критическом соотношении фаз она превращается в эмульсию типа «масло в воде», когда дисперсная водная фаза становится дисперсионной средой.

Вязкость эмульсии при добавлении воды постепенно возрастает, пока система не достигнет пастообразного состояния. Это хорошая индикация того, что образуется эмульсия «вода в масле» с мелкими каплями воды. Размер капель воды перед инверсией определяет размер капель смолы после инверсии. Поэтому контроль температуры и скорость добавления воды критичны только до точки инверсии. Как только произошла инверсия, воду можно добавлять быстрее.

В статье [186] изложены результаты оценки адгезионного взаимодействия простого полиэфира Лапрола 5003-2Б-10 и эпоксидной смолы ЭД-20 с различными поверхностями. Анализировалась кинетика смачивания и растекания, а также изучалось влияние добавок на эти процессы некоторых неионных ПАВ.

Одним из важнейших условий хорошей адгезии полимерной композиции к различным субстратам является хорошее смачивание субстрата композицией и интенсивное растекание по поверхности.

Для количественной оценки параметров адгезионного взаимодействия полиэфира с различными субстратами были рассчитаны значения работы адгезии. Данные представлены в табл. 1.27 и 1.28.

Табл. 1.27. Работа адгезии простого полиэфира марки Лапрол 5003-2Б-10 к различным поверхностям

Субстрат	$\gamma$ , мН/м	$\text{Cos } \theta$	$W$ , мН/м
ПТФЭ	34.15	0.57	53.62
АБС+ПВХ пленка		0.61	55.10
Сталь Ст 3		0.82	62.15
Стекло		0.98	67.62

Табл. 1.28. Работа адгезии эпоксидной смолы ЭД-20 к различным поверхностям

Субстрат	$\gamma$ , мН/м	$\text{Cos } \theta$	$W$ , мН/м
ПТФЭ	36.10	0.13	40.79
Сталь Ст 3		0.68	60.65
Стекло		0.84	66.78

Более высокие значения работы адгезии простого полиэфира марки Лапрол 5003-2Б-10 отмечены для стали и стекла. Для эпоксидной смолы ЭД-20 наибольшая работа адгезии отмечена для стекла.

Результаты исследования полезны при изучении влияния добавок неионных ПАВ на растекаемость смолы ЭД-20.

Известно, что на технологические характеристики ЭД-20 оказывают влияние некоторые кремнийорганические продукты. При анализе действия ряда ПАВ была выявлена эффективность полиорганосилоксанов в качестве добавок, улучшающих смачивание и растекание.

В статье [187] исследовано влияние способа эмульгирования на агрегативную устойчивость и гранулометрический состав дисперсий.

Указано на широкое использование пленкообразующих систем, которые получают путем эмульгирования олигомеров или полимеров в воде с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ). По сравнению с акриловыми пленкообразующими материалами водные лакокрасочные материалы на основе эпоксидных смол обладают более высокими техническими характеристиками (адгезией, твердостью, истираемостью, устойчивостью к агрессивным средам).

Было выявлено, что наиболее эффективными эмульгаторами для получения водных дисперсий эпоксидной смолы являются ПАВ неионогенного типа.

Для исследований использовали эпоксидную смолу CHS-Ероху 520 (производство Spolchemie, Чехия). При помощи ИК-Фурье спектроскопии установлено, что CHS-Ероху 520 и ЭД-20 относятся к одному классу эпоксидных смол.

В качестве эмульгатора использовали Emulsogen LCN-287 (производства Clariant, Германия). Содержание активного компонента в виде алкил полиэтиленгликолевого эфира этиленоксида в эмульгаторе составляет 70%.

Диспергирование осуществляли на лабораторной диспергирующей установке при скорости вращения рабочего вала 7000 об/мин прямым и обратным способами. Эмульгатор вводили в водную фазу в количестве, превышающем критическую концентрацию мицеллообразования в 2-12 раз. При прямом диспергировании дисперсную фазу (смола) при перемешивании медленно вводили в дисперсионную среду (вода), содержащую расчетное количество эмульгатора. При обратном диспергировании вначале расчетное количество дисперсной фазы вводили в концентрированный раствор эмульгатора при непрерывном перемешивании. Затем при постепенном добавлении расчетного количества дисперсионной среды происходит инверсия полученной дисперсии второго рода в дисперсию первого рода. В предварительных исследованиях было установлено, что оптимальным соотношением фаз пленкообразователь:вода, является 1:1, а время диспергирования – 10 минут.



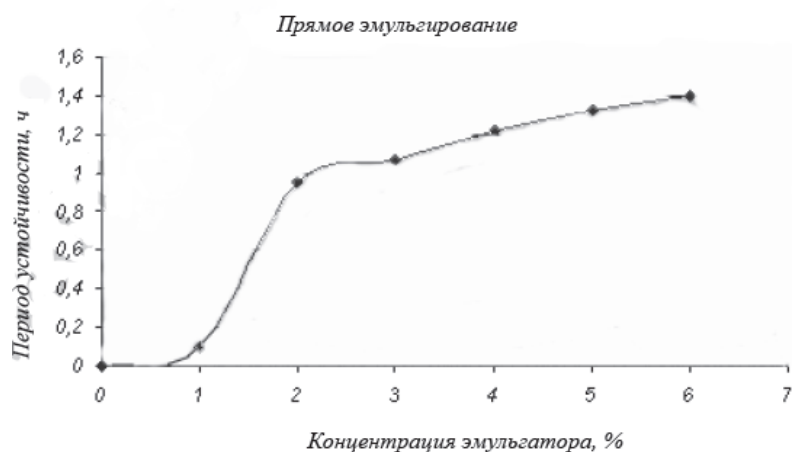


Рис. 1.43. Зависимость агрегативной устойчивости от концентрации эмульгатора при прямом диспергировании

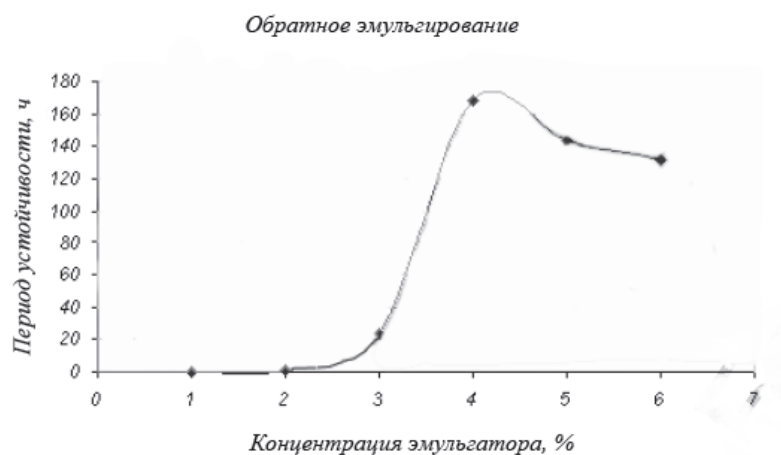


Рис. 1.44. Влияние количества эмульгатора на агрегативную устойчивость дисперсии при обратном диспергировании

На основании исследований можно сделать вывод, что применение способа прямого диспергирования не обеспечивает высокой устойчивости дисперсии эпоксидной смолы СНС-Ероху 520. Максимальное время устойчивости составляет 1,4 часа при содержании эмульгатора более 6 мас.%. При диспергировании без эмульгатора и при его количестве ниже 1 % происходит мгновенное расслоение системы (рис. 1.43.).

Диспергирование по обратному способу более эффективно по сравнению с прямым, о чем свидетельствует значительный рост агрегативной устойчивости дисперсии. Содержание ПАВ в системе в количестве 4 мас.% является оптимальным для данного случая. При содержании ПАВ менее 4%, вероятно, не образуется достаточно адсорбционно насыщенных и механически прочных адсорбционных слоев, что ведет к коалесценции капель и расслаиванию системы на две фазы (рис. 1.44.).

Ввиду того что температурный фактор существенно влияет на устойчивость дисперсии. Изменение температуры в диапазоне 20-50 °С мало сказывается на устойчивости и типе дисперсии. Повышение температуры выше 50 °С приводит к значительному снижению её агрегативной устойчивости. При температуре 70 °С в течение 6 ч произошло полное расслоение системы (рис. 1.45.).

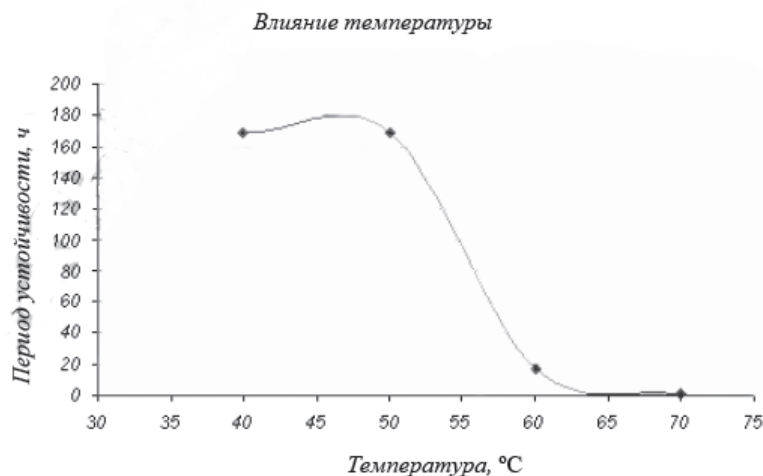


Рис. 1.45. Влияние температуры на устойчивость дисперсии

В статье [188] представлены результаты исследования коллоидно-химической устойчивости дисперсий эпоксидных смол в водных растворах поверхностно-активных веществ. Установлена высокая эффективность применения смесового ПАВ (блок-сополимера оксида этилена и оксида пропилена и эфира поликарбоксилата) для диспергирования эпоксидных смол в водной среде.

Наиболее важной областью применения водных дисперсий эпоксидных смол является их использование в качестве пленкообразующего компонента замазливателей при производстве минеральных непрерывных волокон (стеклянных, базальтовых и др.). Устойчивость и стабильность дисперсий во многом зависят от типа применяемого ПАВ, распределения дисперсных частиц по размерам, а также вязкости системы. Как правило, более вязкие системы с меньшим средним размером частиц характеризуются большей устойчивостью. Отмечено, что уменьшение среднего размера частиц способствует улучшению пленкообразующих свойств дисперсии.

Значимым преимуществом водных дисперсий эпоксидных дисперсий в качестве пленкообразующего компонента замазливателя является обеспечение лучшего смачивания армирующих волокон связующими в результате гидрофобизации волокна, что повышает гидrolитическую устойчивость адгезионной связи и адгезионную прочность. Повышение адгезии между волокном и связующим в армированных композитах, в свою очередь, обычно приводит к росту физико-механических показателей композитов.

Варьирование свойств дисперсий достигается изменением типа и количества применяемого ПАВ, содержанием воды в системах и особенностями технологии получения дисперсий.

В качестве критериев оценки в работе использованы: однородность, стабильность и коллоидно-химическая устойчивость систем, гарантийный срок хранения дисперсий.

Были использованы следующие исходные компоненты:

- эпоксидная смола 128S (производитель NanYa Plastics Corp., Тайвань) – жидкая немодифицированная смола, полученная на основе бисфенола А и эпихлоргидрина. Представляет собой низкомолекулярную прозрачную вязкую жидкость без видимых включений с массовой долей эпоксидных групп 19,1-20,1 %;

- блок-сополимер оксида этилена и оксида пропилена под торговой маркой Synperonic PE/F 108 (производитель Croda Europe Limited, Великобритания). Представляет собой твердый продукт 2,5%-го водного раствора с pH=5-7,5;

- эфир поликарбоната в виде 40%-го водного раствора под торговой маркой Ethacryl HF (производитель Coatex, Франция) – вязкая жидкость, бесцветная или бледно-оранжевого цвета с pH=3,5-5;

- кремнезоль – коллоидный раствор частиц кремнезема, стабилизированный щелочью (производитель НТЦ «Компас», Казань). Содержание SiO<sub>2</sub> – 30%;

- дистиллированная вода.

Дисперсии получали методом прямого эмульгирования эпоксидной смолы в водном растворе поверхностно-активных веществ на диссольтвере. Использовали двухступенчатый режим смешивания. На первом этапе осуществляли постепенное введение эпоксидной смолы в водный раствор ПАВ с последующим высокоскоростным смешиванием компонентов (2200-3500 об/мин) в течение 5-10 мин. Общее количество воды на первом этапе смешивания составляло 30-40 мас.ч на 100 мас. ч смолы. На втором этапе вводили воду в количестве 5-15 мас. ч на 100 мас. ч смолы и проводили низко- или среднескоростное перемешивание (300-1500 об/мин) в течение 10 мин.

В случае введения в качестве наномодификатора золя оксида кремния добавку вводили на первом этапе смешивания перед введением эпоксидной смолы в количестве 0,5-3 мас. ч (в пересчете на SiO<sub>2</sub>) на 100 мас. ч смолы.

Для полученных дисперсий оценивали однородность, стабильность в течение 24-48 ч, определяли вязкость, средний размер частиц дисперсной фазы и содержание сухого остатка.

Однородность и стабильность оценивали при разбавлении дисперсий в 10 раз, заливали в мерные цилиндры объемом 100 мл и наблюдали в течение 2 сут. Дисперсии

считали стабильными, если в течение 24-48 ч высота осадка составляла не более 2 мл, водоотделения не наблюдалось или было незначительным.

Из представленных данных авторы статьи сделали следующие выводы:

- при использовании блок-сополимера оксида этилена и оксида пропилена следует вводить не менее 6 мас. ч на 100 мас. ч;
- в случае использования поликарбоксилата следует вводить не менее 8 мас. ч на 100 мас. ч смолы.

При применении смесевых ПАВ оптимальными являются составы, содержащие 7-8 мас. ч ПАВ.

Установлено, что при скорости смешивания менее 2500 об/мин дисперсии неоднородны и нестабильны, а увеличение скорости свыше 3100 об/мин приводит к повышению степени дисперсности композиции. На втором этапе изменение режима перемешивания не влияет на средний размер частиц.

Наиболее тонкодисперсные эмульсии получены с использованием в качестве ПАВ следующих составов:

- раствор поликарбоксилата в количестве 8 мас. ч на 100 мас. ч смолы (средний размер частиц 0,39 мкм);
- смесевое ПАВ – 2 мас. ч блок-сополимера оксида этилена и оксида пропилена и 5 мас. ч поликарбоксилата (средний размер частиц 0,34 мкм);
- при использовании в качестве модификатора кремнезоля в количестве 0,5-2 мас. ч в присутствии различных ПАВ (средний размер частиц 0,36-0,38 мкм).

Перечисленные составы характеризуются большой вязкостью и стабильностью: образование осадка через 24 часа после приготовления разбавленного раствора не более 1-1,5 мл на 100 мл дисперсии.

Содержание сухого остатка для всех образцов полученных дисперсий составляет 68-73%.

В результате исследований был выбран состав дисперсии, содержащий смесевое ПАВ: на 100 мас. ч смолы – 45 мас. ч воды, 2 мас. ч Synperonic, 5 мас. ч Ethacryl. Получали состав согласно следующему технологическому режиму: первый этап смешивания (дисковая насадка) – скорость 2900 об/мин, время 10 мин; второй этап смешивания (якорная насадка) – 50 об/мин, время 40 мин. Полученная дисперсия стабильна в течение 48 часов, сухой остаток составляет 69,7%, средний размер частиц 0,25 мкм.

В статье [189] выбраны компоненты для получения водоразбавляемой композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20. Исследовано влияние вида и количества эмульгатора и стабилизатора на свойства композиции.

Основной задачей использования водоразбавляемых эпоксидных композиций является обеспечение агрегативной устойчивости таких композиций после их введения в водные растворы, что требует выбора соответствующего эмульгирующих компонентов и стабилизаторов. Использование водоразбавляемых композиций эпоксидных смол имеет определенные преимущества по сравнению с дисперсиями в органических растворителях – обеспечение безопасности проведения технологических процессов, экологичность, отсутствие токсичных стоков.

В работе изучены условия получения водоэмульсионной композиции на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20. В качестве поверхностно-активных веществ (ПАВ) использовали неионогенные ПАВ с различной степенью оксиэтилирования – от 6 до 12. Композицию получали путем смешения компонентов с использованием быстрходной мешалки в течение 5-10 мин.

В результате проведения исследований были определены следующие физико-механические свойства: вязкость, агрегативная устойчивость, размер частиц.

Известно, что многие специфические свойства эпоксидных композиций, например, вязкость зависят от интенсивности межмолекулярных взаимодействий, обусловленных образованием водородных связей. Введение в эпоксидные смолы неионогенных ПАВ приводит к уменьшению вязкости композиции. Наиболее быстрое уменьшение вязкости наблюдается в присутствии ПАВ с меньшей степенью оксиэтилирования. В работе показано, что расход эмульгатора, обеспечивающий минимальную вязкость, в зависимости от длины оксиэтильной цепи ПАВ, составляет от 25 до 35%. В качестве эмульгатора для получения водных разбавляемых композиций рекомендуют Неонол 9-6.

Исследование агрегативной устойчивости водной эмульсии эпоксидной смолы в воде при концентрации ПАВ в количестве 20 мас.% от массы смолы, показало, что в зависимости от степени оксиэтилирования (СО) ПАВ располагаются в ряд: СО-12 < СО-10 < СО-6. Устойчивость эмульсии, выраженная в минутах, соответственно равна 3, 7 и 17. Наиболее устойчивые к расслаиванию и осаждению эмульсии эпоксидных смол получены с использованием Неонола 9-6.

Для определения оптимальной концентрации ПАВ готовили водные дисперсии эпоксидной смолы с концентрацией Неонола 9-6 в растворе 1%, 1,5%, 2% и 2,5% и проведен анализ их устойчивости во времени с фиксацией объема образующегося осадка.

При недостаточном количестве эмульгатора в системе осаждение происходит интенсивно с образованием большого количества осадка. При концентрации ПАВ в дисперсии более 2% устойчивость системы во времени увеличивается, а количество осадка не превышает 5 об.%.

Указано, что дополнительная стабилизация дисперсных систем достигается при использовании таких соединений, как оксиэтилированные (Олеокс-7) или сульфитированные (паста ВНИИЖ) производные жирных кислот. При концентрации стабилизатора свыше 30% от массы эпоксидной смолы устойчивость эмульсии возрастает, достигая максимальных значений при расходе стабилизатора 40-50 %.

Наиболее эффективным стабилизатором является Олеокс-7 при содержании его в композиции не менее 40% от массы эпоксидной смолы.

В статье [45] представлены результаты исследования устойчивости и реологических свойств эмульсий типа «масло в воде» эпоксидной смолы ЭД-20 с содержанием дисперсной фазы 60% в зависимости от концентрации в них эмульгатора и стабилизатора. Изучены физико-технические характеристики эмульсий оптимального состава.

Одна из главных задач при разработке водных эмульсий смол – обеспечение их агрегативной устойчивости (при хранении, транспортировке, нанесении) путем рационального выбора типа эмульгатора и стабилизатора и их количественного соотношения. В качестве эмульгаторов предлагаются неионные, анионные, катионоактивные ПАВ. Отмечено, что эффективность применения ПАВ определяется поверхностной и адсорбционной активностью на границах раздела фаз и характеризуется гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ). Применение неионных ПАВ, большинство из которых являются нетоксичными и биоразлагаемыми веществами, представляет особый интерес для эмульсий промышленного производства.

В качестве эмульгаторов были использованы неионные ПАВ: алкил полиэтиленгликолевый эфир с 28 молями этиленоксида (LCN), полиглицерин-2 лаурат (DGL), оксиэтилированный спирт C<sub>18-20</sub> (OC-20, ГОСТ 10730-82).

Коллоидно-химические характеристики ПАВ приведены в таблице 1.30.

Табл. 1.30 Коллоидно-химические характеристики ПАВ на границе раздела «водный раствор-воздух»

ПАВ	Критическая концентрация мецеллообразования СККМ·10 <sup>3</sup> , моль/л	Поверхностное натяжение, $\sigma$ ККМ, мН/м	ГЛБ
LCN	3,3	31,96	15,0
DGL	0,7	36,21	12,6
OC-20	0,2	38,62	10,9

Известно, что эмульгирующее действие ПАВ основано на том, что с понижением поверхностного натяжения раствора облегчается диспергируемость двух несмешивающихся жидкостей. Из этого следует, что оценкой диспергирующего действия эмульгатора является его способность понижать поверхностное натяжение на границах раздела фаз. LCN наиболее эффективно снижает поверхностное натяжение и имеет более высокое значение ГЛБ по сравнению с DGL и ОС-20. Таким образом, делают вывод о том, что LCN является более эффективным эмульгатором эмульсий, и поэтому был использован для проведения исследований.

В статье [190] представлены результаты исследования условий эмульгирования импортных аналогов российских эпоксидных смол в присутствии неионного ПАВ – Emulsogen LCN-287.

Авторы отмечают, что выпуск эпоксидных смол в РФ за последние годы значительно сократился. В сложившихся условиях основным источником получения смол является закупка их по импорту.

Эпоксидные смолы являются основой для изготовления лакокрасочной продукции и составов для обработки синтетических волокон (углеродных, стеклянных, базальтовых).

В качестве пленкообразователей используют водные эмульсии эпоксидных смол, представляющие собой дисперсную систему с водной дисперсионной средой и жидкой дисперсной фазой (каплями жидкой эпоксидной смолы).

Отмечено, что в настоящее время известны технические решения, позволяющие получать водные эмульсии на основе эпоксидных смол марок ЭД-20, Э-40, Э-41, ЭД-8. Эмульсия смолы марки ЭД-20 может быть получена путем прямого эмульгирования в присутствии неионного поверхностно-активного вещества – алкил полиэтиленгликолевого эфира с 28 оксиэтиленовыми группами (Emulsogen LCN-287, Clariant, Германия), - смол марок ЭД-20, Э-40, Э-41, ЭД-8 – этоксилированного жирного спирта (Disponil 23, Henkel, Германия).

В работе указано на то, что ранее проведенные исследования выявили различия в условиях эмульгирования некоторых импортных аналогов российских эпоксидных смол в присутствии неионных ПАВ. Наиболее устойчивыми к коалесценции являются эмульсии жидких диановых смол марки NPEL 128 (NAN YA, Тайвань, аналог смолы ЭД-22), полученные путем прямого эмульгирования в присутствии 2-4 мас.% марки NUOSPERSE FN 265 (Sasol Servo BV, Нидерланды). В отличие от эпоксидной смолы марки NPEL 128 смола марки NPEL 127 (NAN YA, Тайвань, аналог смолы ЭД-24) хорошо эмульгируется двумя методами (прямого и обратного эмульгирования) в присутствии 3-4 мас.% Emulsogen LCN-287 или 2-5 мас.% NUOSPERSE FN 265.

Отмечено, что в системе ЭД-20 – Emulsogen LCN-287 – вода при концентрации смолы 60-90 мас.% методом прямого эмульгирования при 20 °С образуются эмульсии первого рода, т. е. «масло в воде». При концентрации смолы менее 60 % образуются эмульсии смешанного типа и «вода в масле». Стабилизация их водными дисперсиями полимеров, введенными в систему в количестве 1-3 мас.% от содержания эпоксидной смолы, способствует получению мелкодисперсных систем с размером капель смолы 0,1-7 мкм и их стабильности в течение 12 мес.

Жидкие эпоксидные смолы марок CHS-EPOXY 520 и CHS-EPOXY 530 компании Spolchemie не являются прямыми аналогами смолы ЭД-20, но по многим характеристикам похожи на смолу отечественной марки.

Смола CHS-EPOXY 520 по своей химической природе близка к эпоксидной смоле ЭД-20. Поэтому целью исследования являлось исследование условий эмульгирования зарубежных торговых марок в присутствии неионного ПАВ.

Эмульсии эпоксидной смолы марки ЭД-20, полученные методом прямого эмульгирования, агрегативно устойчивы в течение достаточно долгого времени.

Водные эмульсии эпоксидных смол получали методами прямого эмульгирования и «инверсии фаз». В качестве эмульгатора использовали Emulsogen LCN-287. Эмульгирование проводили на диспергирующей установке при частоте вращения мешалки 6950 об/мин (что соответствует окружной скорости мешалки 20 м/с), температуре 20-80 °С и времени эмульгирования 20 мин. Приготовленные эмульсии имели следующий состав (масс.%): дисперсная фаза (эпоксидная смола) – 5-90, эмульгатор – 0,5-9, вода – остальное.

Исследования показали, что в результате прямого эмульгирования при 20 °С эпоксидной смолы CHS-EPOXY 520 при её концентрации 20-30 мас.% в присутствии 0,5-7,5 мас.% ПАВ образуются неустойчивые к коалесценции эмульсии, которые практически полностью расслаиваются через несколько минут после приготовления, при этом наблюдалось выпадение масляной фазы. При концентрации данной смолы 40-50 мас.% в присутствии 0,5-5,5 мас.% ПАВ образующиеся эмульсии расслаиваются спустя сутки. Наиболее устойчивыми к коалесценции являются эмульсии, содержащие 0,5-3,5 мас.% ПАВ, 60-90 мас.% смолы, остальное вода, в которых не наблюдалось признаков расслоения в течение двух суток. Причиной малой агрегативной устойчивости эмульсий является их грубодисперсность, т. к. преобладающей фракцией в них являются частицы размером от 40 до 250 мкм. Эмульгирование данной смолы при 20 °С методом «инверсии фаз» также не позволило получить более устойчивые эмульсии.

Эмульгирование при 35 °С способствует получению более устойчивых к коалесценции эмульсий. Метод «инверсии фаз» является наиболее предпочтительным в



данном случае. Эмульсия имела следующий состав (масс.%): эпоксидная смола – 60, Emulsogen LCN-287 – 3, остальное вода; признаков коалесценции не наблюдалось в течение 7 суток. Для повышения стабильности эмульсии в её состав вводили водную дисперсию полимера (сополимера полиэфиров акриловой и метакриловой кислот марки Plextol 510, производства POLYMERLATEX GMBH, Германия) в количестве 1 мас.% от содержания эпоксидной смолы.

Стабилизированная эмульсия устойчива в течение 2 месяцев после её получения.

Авторы делают вывод, что агрегативная устойчивость и дисперсионный состав водных эмульсий эпоксидных смол зависит от технологии их получения.

В работах [194, 228, 229] изучены прочностные свойства эфирвиниловых композитов в зависимости от основных компонентов замасливателей, использованных для обработки исследуемых волокон. Эту методологию исследователи используют в качестве основы разработок по модификации поверхности стеклянных волокон для инновационных полимерных композитов.

На основе анализа литературно-патентных источников сделаны следующие выводы:

- важнейшими из всех компонентов замасливателя является кремнийорганический аппрет, обеспечивающий адгезию с матричной фазой связующего, а также пленкообразующий компонент, химическое средство которого максимально по отношению к смоле полимерного связующего.

В случае эпоксидных композитов применяют amino-, глицидокси- и полифункциональные триалкоксисиланы в качестве аппретов. Водные дисперсии матричных эпоксидных смол используют в качестве пленкообразующих компонентов замасливателей.

- водные эмульсии используемые в составах для модификации поверхности стеклянных волокон готовят на основе эпоксидно-диановых смол марок Epon 828, Epon 829, Epon 880, D.E.R. 330, D.E.R. 331, ЭД-20, Araldite 6010, YD 127 и YD 128, ЭД-20 и ЭД-22;
- поверхностно – активные вещества (ПАВ) для получения водных эмульсий эпоксидных смол – эмульгаторы – представляют собой оксиэтилированные или аминоксодержащие соединения;
- высокую устойчивость дисперсий обеспечивают неионогенные ПАВ с гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) 14-27. Описано эффективное использование следующих химических соединений:
  - оксиэтилированные алкилфенолы;
  - аминоксодержащие соединения – имидазолины и амиды;
  - моностеараты и моноолеаты;
  - блок-сополимеры окиси этилена и окиси пропилена;

- полиоксиалкиленгликоли и их эфиры;
- поливинилпирролидон.

Коммерчески доступными неионогенными эмульгаторами, описанными в анализируемых источниках, являются следующие торговые марки мировых производителей: Tergitol NPX, Span 60, Tween 60, Versamid 140, TRITON X-100, TRITON X-305, CARBOWAX 750, Pluronic L101, Pluronic PE 4300, Pluronic PE 3100, PVP K-90, Trydet SA-9, Igepal CA630, Igepal CO210, Igepal CO890, Emulphor EL-719, Emerlube 7440, Berol 387, Disponil 23.

- для повышения стабильности водных эмульсий эпоксидных смол совместно с неионогенным эмульгатором используют анионные ПАВ с ГЛБ 20-40. Они представляют собой производные алкилсульфатов, алкилсульфонатов, солей сульфоксиэтилированных жирных спиртов, например алкилсульфат натрия, додецилсульфат натрия.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Объекты исследований

В качестве армирующих волокнистых материалов типа Е исследовали экспериментальную стеклоткань марки 7628/12-71-ГО из алюмоборосиликатного стекла типа Е специально изготовленную на ОАО «Полоцк-Стекловолокно» (Республика Беларусь). Стеклоткань выработана для выполнения данной работы на промышленном оборудовании с помощью крахмального замасливателя, который был затем полностью удален термоокислительной деструкцией до остаточного содержания менее 0.01% масс (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 Экспериментальная стеклоткань марки 7628/12-71-ГО из стекла типа Е и стеклошарики из алюмоборосиликатного стекла типа Е.

Использовалась эта ткань при исследованиях как модель стеклянных волокон типа Е с необработанной поверхностью с последующим нанесением на нее разрабатываемых химических композиций. Химический состав алюмоборосиликатного стекла типа Е представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Химический состав Е-стекла для производства непрерывных волокон[4]

Химические соединения	Содержание в % от массы
SiO <sub>2</sub>	52,2 - 55,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,5 - 16,0
CaO	18,0 - 24,0
MgO	0,0 – 4,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.5 - 8.2
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	Max 1,0
F <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , BaO и следы других элементов дополняют до 100 %	

Физико-механические свойства стекла Е представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 Физико-механические свойства Е-стекла [2]

Точка размягчения	825 °С – 890 °С
Температура плавления	Max 1100 °С/24 hrs.
Водостойкость при 98 °С	Class HGB2
Плотность	2,55 – 2,65 г/см <sup>3</sup>

В качестве армирующих высокопрочных стеклянных волокнистых материалов типа ВМП исследовали стеклонити марки ВМПС 10-40 и ВМПС 10-80 (рисунок 2.2). 10- Микронаж элементарного волокна, 40 или 80 - текс (масса 1000м нити в граммах). Вырабатывали стеклонити специально для выполнения работы без замазливателя (на воде) из стекла ВМП на промышленной установке АО «НПО Стеклопластик».



Рисунок 2.2. Стеклонить высокопрочная ВМПС10-40 и стеклошарики магнийалюмосиликатного стекла типа ВМП.

Химические составы исследованных в работе волокон из стекла типа Е и высокопрочного стекла типа ВМП определены в ИЦ «Питон» АО «НПО Стеклопластик» и представлены в таблице 2.3

Таблица 2.3 Химический состав волокон из стекла типа Е и стекла типа ВМП.

Образец волокна	Массовая доля компонента, % масс							
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	ΣR <sub>2</sub> O
Тип Е	54,1	8,3	15,0	0,5	0,6	19,3	2,1	0,1
Тип ВМП	58,1	----	25,4	0,6	0,3	0,1	15,1	0,4

Стекловолоконные волокна получаемые из стекла ВМП относятся по мировой классификации к S – glass и обладают высокой прочностью и модулем упругости в сравнении волокнами полученными из стекла типа Е ( таблица 2.4) [239].

Таблица 2.4. Типичные свойства для армирующих волокнистых материалов [239].

Материалы	Плотность (г/см <sup>3</sup> )	Разрывная прочность (МПа)	Модуль упругости (ГПа)
E - glass	2,58	3450	73-76
	2,5	4600	86-95
Углерод	1,78-1,81	3800-6530	230-400
Kevlar 49	1,44	3600-4100	131
Глинозем	3,28	1950	297

Полное название волокон из стекла ВМП – высокопрочные высокомодульные стеклянные волокна [230]. Модуль упругости является постоянной характеристикой материала. Прочность волокон значительно зависит от технологических факторов, в том числе значимо зависит от замасливателя. Далее по тексту диссертации волокна из стекла ВМП будут именоваться высокопрочные волокна из стекла ВМП.

В качестве армирующих непрерывных базальтовых волокнистых материалов исследовали нить марки БН 13-80. 13 - Микронаж элементарного волокна, 80- текс (масса 1000 м нити в граммах). Выработали нити специально для выполнения работы без замасливателя (на воде) из базальтового щебня месторождения «Красный партизан» (Украина) на малогабаритной опытно-промышленной установке АО «НПО Стеклопластик» (рисунок 2.3).

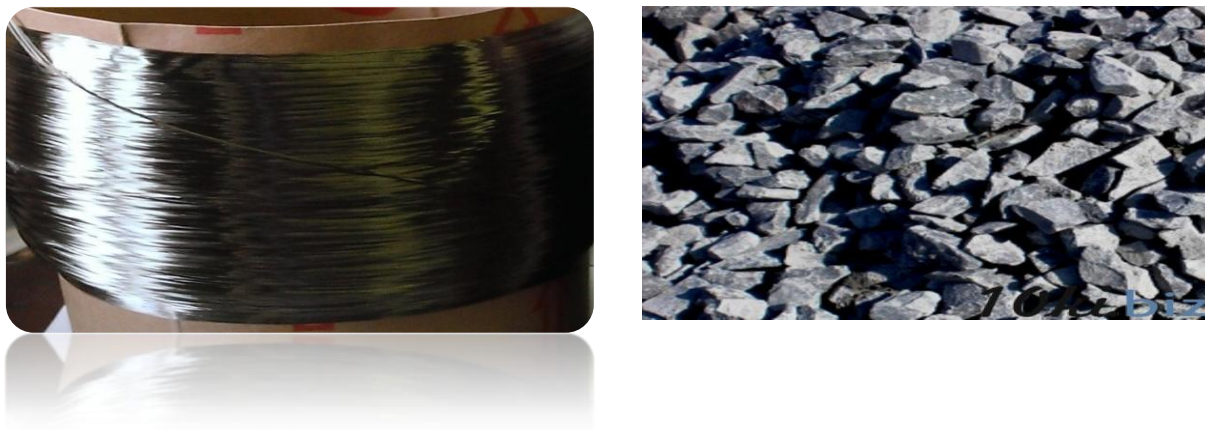


Рис. 2.3. Базальтовая нить БН 13-80 и базальтовый щебень

Наиболее изучены для производства НБВ составы базальтов Васильевского месторождения Якутия и месторождения «Красный партизан» Украина. Химические составы волокон из этих базальтов приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5. Химический состав базальтовых волокон Васильевского месторождения Якутия (образец №1) и месторождения «Красный партизан» Украина (образец №2) [240].

Номер образца	Массовая доля компонента, % масс									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	L <sub>2</sub> O	ΣR <sub>2</sub> O
1	52,84	10,80	1,82	14,50	6,81	3,91	5,10	1,27	0,22	6,59
2	54,77	15,66	1,22	11,17	8,26	4,10	3,02	1,57	0,23	4,43

Практически все стеклянные волокна белого цвета. Базальтовые волокна имеют характерный коричневый цвет с различными оттенками (рисунок 2.4)



Рисунок 2.4. Внешний вид базальтового и стеклянного типа E рубленных волокон

Базальтовые волокна имеют эксплуатационные характеристики выше чем волокна из стекла типа E.(табл. 2.6) [195].

Таблица 2.6.Отличительные характеристики базальтового волокна и волокон из E-стекла [195].

Свойства	Базальтовое волокно	E - стекло
Температура применения °С	от -260 до +600	от -60 до +460
Температура спекания °С	1050°С	600°С
Коэффициент теплопроводности, Вт/м, К	0,031 - 0,038	0,034 - 0,04

Наиболее важные для конструкционных композитов прочностные свойства типов армирующих волокон исследуемых в работе представлены на рисунке 2.5 по данным фирмы AGY (США), производящей высокопрочные высокомодульные волокна S-2 glass. Отечественные

высокопрочные волокна типа ВМП имеют прочность 4000 –4300 Мпа, модуль отечественных волокон составляет 92-95 ГПа [258].

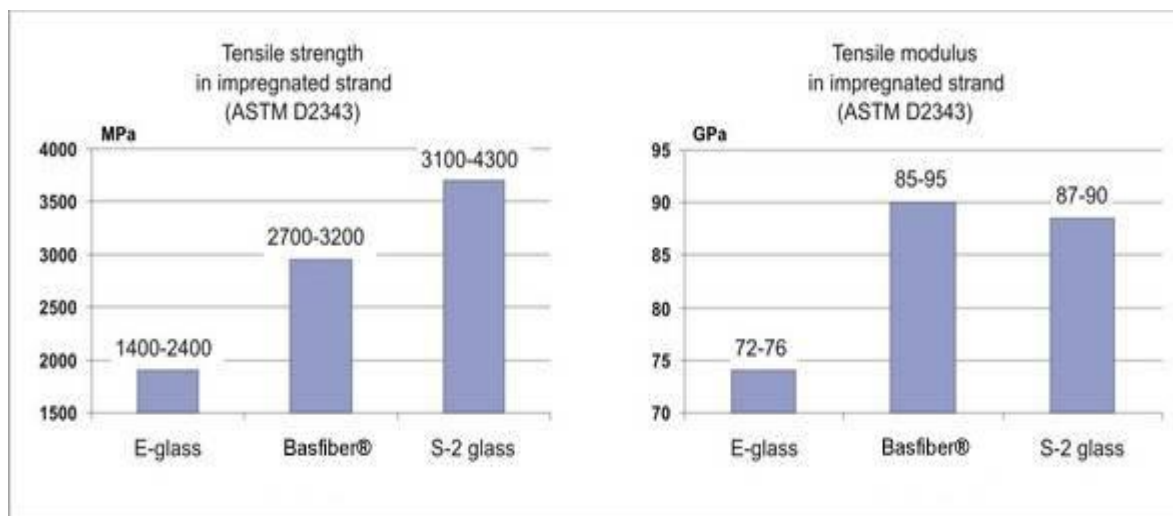


Рис. 2.5. Показатели предельной прочности и жесткости стеклянных и базальтовых волокон [234].

В работе выполнен комплекс исследований по пропитке эпоксидными связующими волокон из стекла типа Е, высокопрочных стеклянных и базальтовых волокон с модификацией поверхности усовершенствованными замасливателями и модельными системами – водными эмульсиями пленкообразователей. Значительный объем работы выполнен по модификации состава коммерческого замасливателя 4с.

Замасливатель 4с разработан лабораторией №9 АО «НПО Стеклопластик» и применяется на промышленном производстве при выработке волокон на основе алюмоборосиликатного стекла типа Е, высокомодульного типа ВМП стекла и базальта для производства ровингов, стеклонитей и стеклотканей под эпоксидные, эпоксифенольные и полиамидные связующие [243] (Приложение Е.Ж).

Приготовление замасливателя 4с в промышленных условиях осуществляется на специализированных участках по научно-технологическому регламенту партиями в соответствии с объемами потребления (Приложение Д).

Рецептура замасливателя 4с представлена в таблице 2.7.

Таблица 2.7. Состав замасливателя 4с

№ п.п	Наименование компонентов	Содержание компонентов в 100 кг замасливателя, кг (масс. доля, %)
1	Дисперсия ЭДСВ-95	5,00
2	Замидин А	0,10
3	Закрепитель ДЦУ-ТСТ-21	1,00

4	Силан А-1100	0,50
5	Уксусная кислота	0,13
6	Вода дистиллированная	93,07

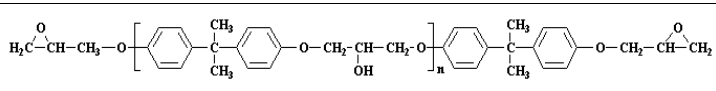
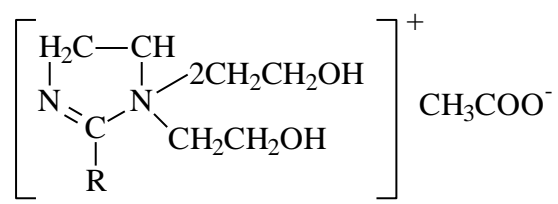
Назначение компонентов состава замасливателя 4с:

- ❖ Пленкообразующее – водная дисперсия ЭДСВ-95;
- ❖ Катионный мягчитель – производное имидазолина Замидин А;
- ❖ Клеящее - закрепитель ДЦУ-ТСТ-21;
- ❖ Аппрет - силан А-1100;
- ❖ Регулятор рН – уксусная кислота.

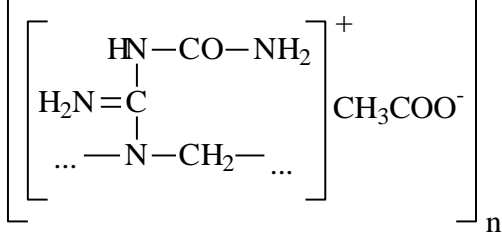
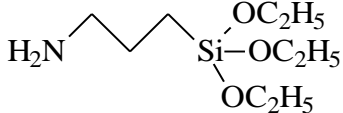
Замасливатель 4с представляет собой разбавленную водную эмульсию белого цвета.

Срок хранения замасливающей композиции – не менее 3 суток. Технология использования замасливателя для выработки стекловолокна допускает применение свежеприготовленного состава в течение 3 суток. Химическая природа компонентов замасливателя 4с представлена в таблице 2.8.

Таблица 2.8. Химический состав сырья для замасливателя 4с

Наименование компонентов, ТУ, ГОСТ	Химическая формула	Внешний вид
Дисперсия ЭДСВ-95 ТУ 6-48-131-95	 <p>Эмульсия эпоксидной смолы ЭД-20 в воде с добавлением системы неионогенных эмульгаторов</p>	Вязкая жидкость белого цвета
Замидин А ТУ 38-507-63-0276-92	 <p>Соль на основе алкилимидазолинов, алкиламидаминов и органических кислот</p>	Паста от желтого до светло-коричневого цвета



Закрепитель ДЦУ-ТСТ-21 ТУ 2484-376- 05800142-2012	 Продукт конденсации дицианамида с формальдегидом	Сиропобразная масса от бесцветного до желтого цвета. Допускается опалесценция
Силан Silquest A-1100 Data Sheet 110 – 004 – 60E – GL ф. Momentive	 $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан	Жидкость от бесцветного до светло-желтого цвета без механических примесей
Уксусная кислота ГОСТ 19814-74	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Бесцветная жидкость с резким запахом
Вода дистил- лированная ГОСТ 6709-72	$\text{H}_2\text{O}$	Жидкость без вкуса и запаха

. В качестве смачивателей для стекловолокон и волокон из базальта использовали силиконовые олигомеры и полимеры, сополимеры с кислотными группами, полиалкиленоксиды, и алкоксилированные жирные спирты, а также катионактивные и неионогенные ПАВ (всего 26 соединений), которые вводили в рецептуру замасивателя 4с.

В качестве аппретов использовали силаны с функциональными группами:  $\gamma$ -амино-,  $\gamma$ -глицидокси-,  $\gamma$ -метакрилокси-, а также нового поколения полифункциональные силаны ведущих мировых производителей, таких как Momentive Specialty Chemicals (США) и Dynasylan фирмы Evonik Industries AG (Германия), Dow Corning (США).

Объектом исследования в качестве основы разрабатываемых пленкообразователей и основы все тестируемых связующих являлась эпоксидно-диановая смола ЭД-20 ГОСТ10587-84 [236]. Химическая формула смолы ЭД-20 приведена на рисунке 2.6, основные физико-химические характеристики в таблице 2.9.

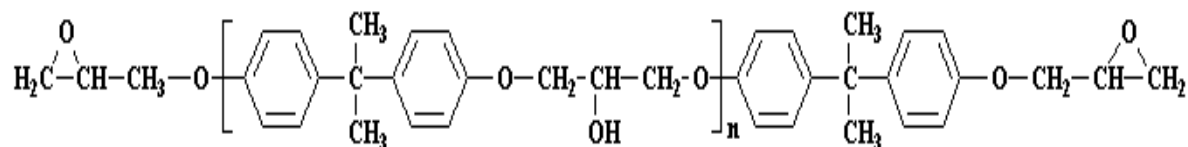


Рисунок 2.6 Химическое строение эпоксидно-диановой смолы ЭД-20

Таблица 2.9. Физико-химические характеристики эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 ГОСТ 10587-84 [200]

№ п/п	Наименование показателя	Значение
1	Внешний вид	Вязкая прозрачная, без видимых механических включений
2	Массовая доля эпоксидных групп, %	20,0-22,5
3	Массовая доля иона хлора, %, не более	0,001
4	Массовая доля омыляемого хлора, %, не более	0,3
5	Динамическая вязкость, Па·с, при: (25 ± 0,1) °С	13-20
6	Время желатинизации, ч, не менее	8,00
7	Молекулярная масса	390-430
8	Плотность, кг/м <sup>3</sup> , при: 25 °С	1166
9	Температура вспышки, °С	выше 270
10	Эпоксидный эквивалент	216-195

В качестве эмульгаторов для получения водных дисперсий применяли сополимеры окиси этилена (80%) и окиси пропилена (20 %) с молекулярной массой 6800-20000, оксиэтилированные алкилфенолы, амидоамины и другие аминоксодержащие соединения, а также оксиэтилированные масла.

Эпоксидно-диановая смола марки ЭД-20 применена в качестве основного полимера для получения пленкообразующего в составе замасливателя и в качестве основы полимерного связующего для получения микростеклопластиков и миктобазальтопластиков.

В качестве отвердителей применяли триэтаноламинотитанат (ТЭАТ-1), изометилтетрагидрофталевый ангидрид (i-МТГФА), модифицированный изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ХТ-152) и полиэтиленполиамин (ПЭПА).

## 2.2. Методы исследований

Приготовление композиций замасливателей для изучения влияния химической модификации поверхности волокон на свойства обработанных волокнистых материалов выполняли в лабораторных условиях.

Все исследуемые материалы обрабатывали модельными композициями или экспериментальными композициями на основе замасливателя 4с с добавлением специальных поверхностно-активных веществ различной химической природы.

Обработку поверхности армирующих волокон тестируемыми в работе химическими компонентами проводили в виде водных составов. Использовали 0.1-1.0%-ные растворы - дисперсии тестируемых торговых форм, для этого в 99 грамм дистиллированной воды вводили от 0,1 до 1.0 грамма продукта при перемешивании со скоростью оборотов  $n=40\div 350$  об/мин в течение определенного интервала времени от 10-45 минут с использованием различных перемешивающих устройств.



Рис. 2.7. Внешний вид изучаемых композиций для обработки волокнистых материалов

Гидролиз органофункциональных силанов осуществляли при подкислении ледяной уксусной кислотой 5%-ных водных растворов при перемешивании в течение определенного интервала времени до прозрачных растворов (рис.2.8).



Рисунок 2.8. Фото начала и окончания проведения гидролиза органофункциональных силанов

pH тестируемых составов для обработки поверхностей армирующих волокон измеряли при помощи pH-метра JENWAY 3510 pH.

Образцы ткани из стекла типа Е, нитей из стекла ВМП и базальтовых нитей обработанные экспериментальными водными составами выдерживали при комнатной температуре в течение суток. Затем проводили их термическую обработку в термошкафах различных производителей при  $108 \pm 3^\circ\text{C}$  в течение 10 минут удаления влаги и фиксации покрытия [237]. Остаточная влага составляла не более 0.03% масс.

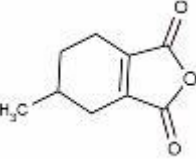
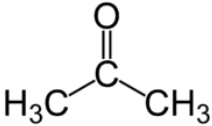


Рис.2.9. Сушильный шкаф для термообработки тестируемых волокнистых материалов

Приготовленные образцы волокнистых материалов с химической модификацией поверхности имеют срок хранения более 3 месяцев при обычных условиях хранения в лаборатории.

Для пропитки тестируемых армирующих волокон с химически модифицированной поверхностью в работе использовали эпоксидные связующие. Исходное сырье для приготовления эпоксидангидридного связующего ЭАС представлено в таблице 2.10.

Таблица 2.10. Химический состав эпоксидангидридного связующего (ЭАС)

№ п/п	Наименование компонентов, ТУ, ГОСТ	Химическая формула	Внешний вид
1	Эпоксидная смола ЭД-20 ГОСТ 10587-84	Эпоксидная смола ЭД-20 рис.2.6	Вязкая жидкость желтого цвета
2	Изометилтетра- гидрофталевый ангидрид (ИЗО МТГФА) ТУ 38.103149-85	 Изометилтетрагидрофталевый ангидрид	Прозрачная вязкая жидкость от желтого до коричневого цвета
3	Ацетон ГОСТ 2603-79	 пропан-2-он	Бесцветная жидкость с резким запахом

### 2.2.3. Оценка пропитки волокон эпоксидными связующими

Стеклянные волокна типа Е, высокопрочные стеклонити типа ВМП базальтовые нити тестировали на эффективность пропитки в соответствии с методикой № 16-19 «Определение пропитываемости волокнистых армирующих материалов полимерными композициями по высоте капиллярного поднятия», разработанной АО «НПО Стеклопластик» [238].

Для оценки пропитки эпоксидангидридным связующим тестируемых волокон по методике вязкость ЭАС должна составлять 16-17 секунд по вискозиметру ВЗ-4. Вискозиметр представляет собой цилиндрический сосуд из дюралюминия с конусообразным основанием, объемом 200 мл, имеющим в центре срезанной части корпуса выливное отверстие (сопло) диаметром 4 мм. В верхней цилиндрической части имеется желобок для слива избытка испытуемого материала. Воронка помещена в кольцо подвижного кронштейна, передвигающегося по стойке. Стойка штатива закреплена на опорной плите, имеющей два установочных винта. Перед использованием вискозиметра его промывали ацетоном и просушивали. Сопло и внутренние стенки прибора должны быть совершенно чистыми. При помощи установочных винтов приводили воронку в точное вертикальное положение.

Связующее термостатировали 20 минут при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  и выливали в резервуар прибора, предварительно закрыв нижнее отверстие запором. Подставляли под выливное отверстие мензурку. Открывали запор нижней части вискозиметра и одновременно запускали ход секундомера. Среднее арифметическое из 2-3 замеров времени истечения (в секундах) жидкости из резервуара является значением вязкости по воронке ВЗ-4. Расхождения между замерами допускаются в пределах 5%, считая максимальный результат за 100%.

Вязкость связующего регулируется содержанием ацетона. Для требуемой по методике вязкости ЭАС было определено необходимое количество растворителя, приведенное в таблице 2.11.

Таблица 2.11. Состав эпоксиангидридного связующего (ЭАС)

№ п.п	Наименование компонентов	Массовая доля, весовых частей
1	Эпоксидная смола ЭД-20	100,0
2	Изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИЗО МТГФА)	70,0
3	Ацетон	70,0

Для оценки пропитки каждой партии тестируемых волокон в работе изготавливалось свежее эпоксиангидридное связующее с рецептурой, указанной в Таблице 2.11.

Свежеприготовленное связующее заливалось в стеклопластиковую ванночку размерами: длина – 500 мм, ширина – 50 мм, глубина – 32 мм.

Тестируемые волокна в виде полос ткани из стекла Е или нитей из стекла ВМП и базальта длиной 120 мм – 150 мм, обработанных водными экспериментальными составами закрепляли на планке, зафиксированной на штативах. Планку с образцами тестируемых нитей опускали в ванночку со связующим с полным погружением в связующее на глубину 15 мм – 20 мм.

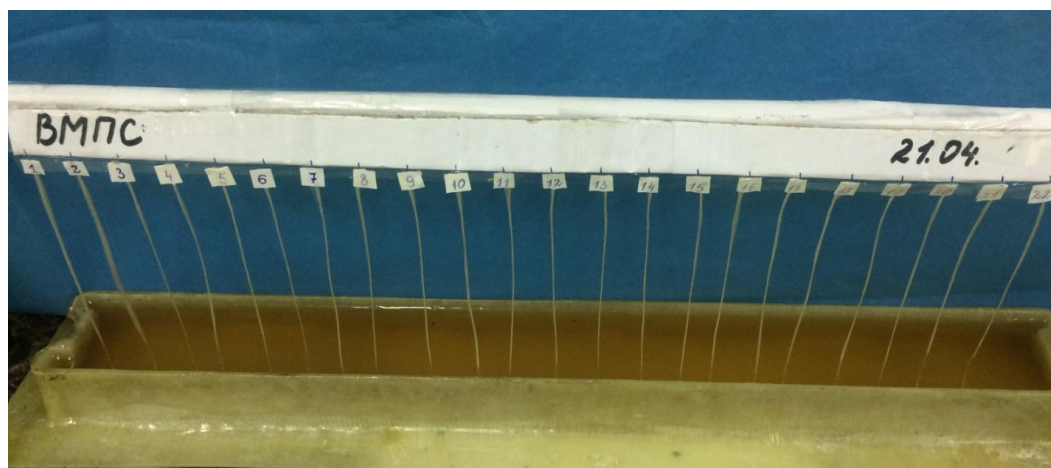


Рис. 2.10. Пропитка высокопрочных нитей из стекла ВМП связующим ЭАС

Механизм процесса пропитки заключается в проникновении пропитывающего состава вглубь структуры нитей по поверхности волокон в основном под действием капиллярных сил.

Критерием оценки процесса пропитки является величина  $h$  – высота поднятия пропитывающего состава во времени по нити в результате их смачивания под действием капиллярных сил. Высота  $h$  замеряется через определенные промежутки времени (минуты): 15; 30; 45; 60 и т.д. до полного насыщения системы.

Для наибольшей достоверности результатов выполняли параллельные тестирования. Изготовление микростеклопластиков и микробазальтопластиков. Эпоксидные связующие получали на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 ГОСТ 10587-84.

Для изготовления микростеклопластиков и микробазальтопластиков использовали лабораторную установку с механической протяжкой нити из ванночки со связующим и отжимом излишка связующего в фильере с последующим отверждением в сухожаровом шкафу по режимам в таблице 2.12.

В качестве отвердителей кроме вышеописанных использовали ХТ-152 (изометилтетрагидрофталевый ангидрид модифицированный) ТУ 2494-635-11131365-2007, Л-20 ТУ 2433-360-09201208-96 (продукт взаимодействия полимеризованных жирных кислот растительных масел и полиэтиленполиаминов), ТЭАТ-1 ТУ 6-09-11-2119-93 (триэтаноламинотитанат) и ПЭПА (полиэтиленполиамины) ТУ 2413-357-00203447-99

Таблица 2.12. Связующие применяемые в работе для изготовления микропластиков

№	Состав		Режим отверждения
	Компоненты связующего	Масса, г	
I	ЭД-20	100	$t_{\text{отв.}} = 90^{\circ}\text{C}$
	ХТ-152	75	$\tau_{\text{отв.}} = 2 \text{ ч}$
II	ЭД-20	100	$t_{\text{отв.}} = 160^{\circ}\text{C}$
	i-МТГФА	70	$\tau_{\text{отв.}} = 7 \text{ ч}$
III	ЭД-20	100	$t_{\text{отв.}} = 65^{\circ}\text{C}$
	Л-20	58	$\tau_{\text{отв.}} = 2 \text{ ч}$
IV	ЭД-20	100	$t_{\text{отв.1}} = 120^{\circ}\text{C}$
	ТЭАТ-1	12,5	$\tau_{\text{отв.1}} = 1 \text{ ч}$ $t_{\text{отв.2}} = 140^{\circ}\text{C}$ $\tau_{\text{отв.2}} = 1 \text{ ч}$
V	ЭД-20	100	$t_{\text{отв.}} = 60^{\circ}\text{C}$

	ПЭПА	20	$\tau_{\text{отв.}} = 1 \text{ ч}$
--	------	----	------------------------------------

Изготовление образцов микростеклопластиков ВМПС10-40х8-эпоксидное связующее и микробазальтопластиков БН13-80х4-эпоксидное связующее выполнялось по этапам А-Е.

А. Взять бобину с нитью. Сматывая нить с бобины сделать 8 отрезов длиной  $30 \pm 1$  см. Совместить 8 отрезов друг с другом в один, заклеить один конец бумагой с клеевым слоем

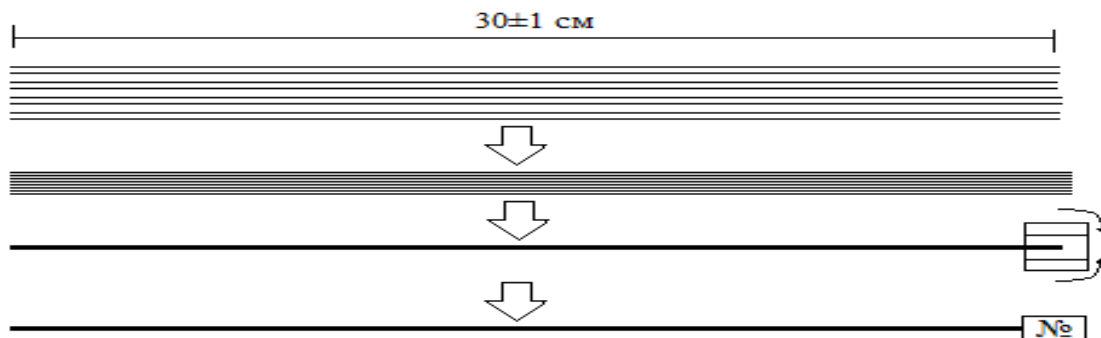
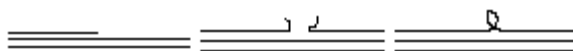


Рис.2.11. Схематическое изображение изготовления образцов нитей

На приклеенной к кончику образца бумажке написать простым карандашом номер образца.

По всей длине образца не должно быть дефектов типа:



Дефектные филаменты необходимо извлечь из комплексной нити, так как именно на них в дальнейшем будут образовываться капли связующего. Изготовить необходимое для тестирования количество образцов нитей.

Б. Приготовленными составами для химической обработки волокон обработать образцы нитей

Для удобства пропитки образцов нитей можно приготовить 200-300 граммов состава. Перелить эмульсию в ванночку из нержавеющей стали для пропитки: длина ванночки 35 см, ширина - 3 см, высота - 10 см.

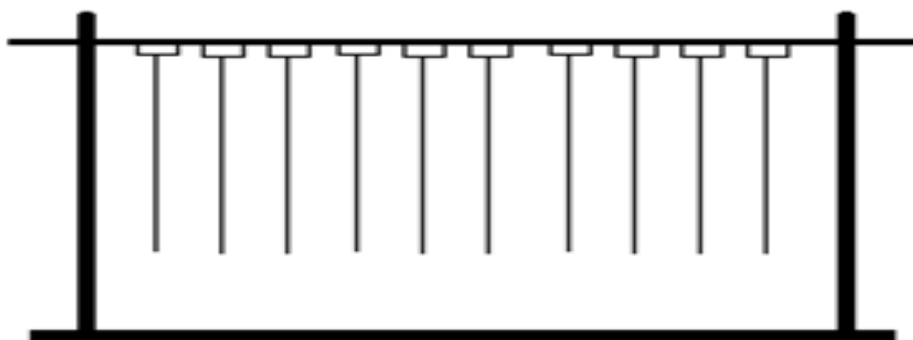


Рис.2.12. Схема фиксации образцов нитей с тестируемой ХОП волокон.



Погрузить образец нити в пропиточный состав до бумажки с номером, выдержать 10 секунд, вынуть и повесить образец на деревянную рейку (иголкой, на скотч или двухстороннюю клейкую ленту). Проверить образцы на наличие дефектов. В случае обнаружения дефектов эту нить не использовать в дальнейших тестированиях.

Выдержать образцы 24 ч. После термообработать в печи при  $108\pm 3^\circ\text{C}$  в течение 10-15 минут.

#### В. Приготовление связующего на основе ЭД-20 с отвердителем ТЭАТ-1

Прогреть ТЭАТ-1 в печи при  $60^\circ\text{C}$  до момента, пока он не станет текучим. Взвесить в пластиковом стакане 100г смолы ЭД-20, добавить в смолу 12,5 г ТЭАТ-1 и тщательно перемешать до однородной массы. Если в связующем остались не смешавшиеся частицы ТЭАТ-1, нужно его нагреть в печи до  $50\text{-}60^\circ\text{C}$  и тщательно перемешать.

#### Г. Пропитка образцов связующим

Налить связующее в ванну для пропитки. Вставить образцы нитей в фильтрную пластину. Аккуратно погрузить образцы нитей в ванну со связующим. Фильтрную пластину в ванну не погружать. Выдержать образцы в ванне 1 минуту. вынуть пластину с образцами из ванны и медленно вытянуть по одному образцы из фильеры. Излишек связующего будет стекать в ванну для пропитки.

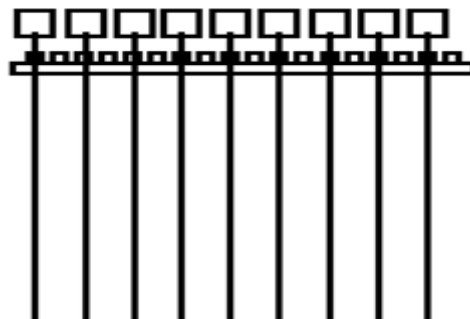


Рис.2.13. Заправка тестируемых образцов нитей в фильтрную пластину.

Образцы помещали на планку и выдерживали в термошкафу 15 минут при  $50\text{-}60^\circ\text{C}$  для загелевания связующего. Вынимали планку с образцами, проверяли на наличие дефектов и капель. Затем поднимали температуру в печи до режимов полного отверждения связующего.

Режим отверждения для связующего IV (таблица 2.12) - 1 час  $120^\circ\text{C}$  + 1 час  $140^\circ\text{C}$ .

Д. Микропластики отверждали в сушильном сухожаровом шкафу BINDER RF 115Solid line (принудительная конвекция, внутренняя камера 106 литров., от t окр. ср.  $+10$  до  $+250^\circ\text{C}$ ) по режимам технологии отверждения конкретного связующего.

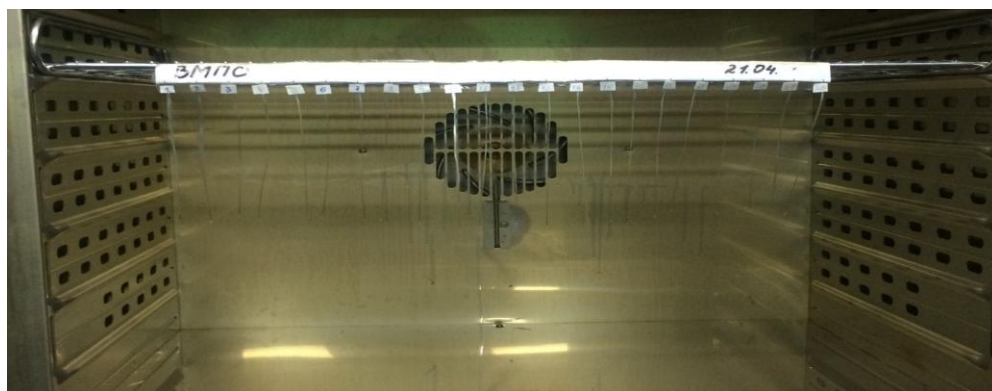


Рис. 2.14. Термобработка микропластиков в сухожаровом шкафу

Е. Микробазальтопластики при опытно-промышленном опробовании по разделу работы 6.4.3 изготавливали на установке ООО «Каменный век» в соответствии с методикой по ISO 9163:2005 [324].

2.3. Физико-химические методы разработки и изучения свойств химических композиций для обработки волокнистых материалов

Водные дисперсии эпоксидной смолы разрабатывали при скоростном перемешивании на механических устройствах с мешалками различных видов и при использовании диспергатора ИКА Т 25 digital Ultra TURRAX.



Рис.2.15. Диспергирование с помощью лабораторной мешалки ИКА Т 25 digital Ultra TURRAX

Физико-химические характеристики разработанных дисперсий изучали на следующем приборном оборудовании:

Вязкость водных дисперсий измерена на вискозиметре Fungilab PREMIUM при 23С с термостатированием образцов с помощью системы HUBER Microprocessor Control MPC.

Устойчивость водных дисперсий при центрифугировании тестировали на центрифуге JANETZKI T 23.

Размер частиц определяли методом динамического светорассеяния на приборе Malvern Zetasizer модели Nano -S90. В качестве размера частиц указывали величину Z-среднего. Z-средний диаметр представлял собой средний гидродинамический диаметр и рассчитывался согласно международному стандарту для динамического светорассеяния ISO 13321.<sup>1</sup>

Определение поверхностного натяжения водных эпоксидных дисперсий определяли методом Дю-Нуи (методом отрыва кольца) на динамометре LD Didactic GMBH и тензиометре К 20.<sup>1</sup>

ИК-спектры регистрировали на приборе « Nicolet iS10» и на спектрофотометре «Nicolet IR 200», используя метод многократного нарушения полного внутреннего отражения, с помощью приставки Multi-reflection HATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для разных диапазонов длин волн.

Масс- спектры снимали с использованием MALDI-ToF масс-спектрометра серии FLEX производства Bruker с ионизацией однозарядными ионами M<sup>+</sup>, M+23(Na), M+39(K).<sup>1</sup>

Оценку фазового состава и взаимодействия компонентов в микропластиках проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе ДСК-30 фирмы «Mettler» (Германия), методом дилатометрии и анализа фазовых диаграмм смесей, построенных методом оптической интерферометрии по данным изучения концентрационных профилей распределений компонентов в диффузионных зонах.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность д.х.н. А.Е. Чалых и сотрудникам лаборатории структурно-морфологических исследований Института физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина и д.х.н. профессору Э.А. Караханову и сотрудникам лаборатории катализа и нефтехимического синтеза Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова за помощь в работе

## **ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛЯННЫХ ВОЛОКОН ТИПА Е ЗАМАСЛИВАЮЩИМИ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ ЭПОКСИДНЫХ ДИСПЕРСИЙ**

### **3.1 Анализ сырьевого рынка поверхностно–активных веществ и смачивателей для обработки стеклянных алюмоборосиликатных волокон типа Е**

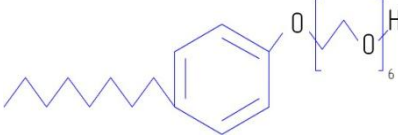

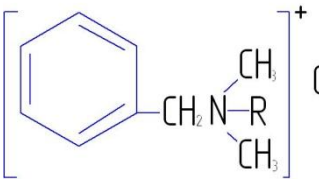
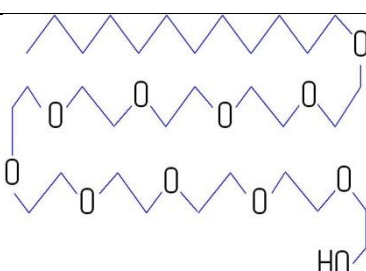
Анализ литературно-патентной проработки выявил, что в настоящее время крупнейшие фирмы по производству стекловолна занимаются разработкой замасливателей, уделяя значительное внимание повышению пропитываемости обработанных волокон полимерным связующим за счет введения смачивателей в рецептуры замасливателей.

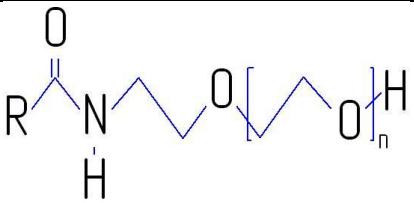
В последние годы ведущий мировой производитель инновационных армирующих стеклянных волокон фирма PPG INDUSTRIES разработала новую продукцию - HYBON 2002 и HYBON 2026, обеспечивающую очень высокие механические свойства, хорошую абразивную устойчивость, а также совместимость с эпоксидными, винилэфирными и фенольными смолами именно за счет смачивающих агентов, которые входят в состав замасливателя. В качестве смачивателей применяют этоксилированные алкилфенолы, неионогенные поверхностно-активные вещества и силоксановые олигомеры и полимеры [225,241,242].

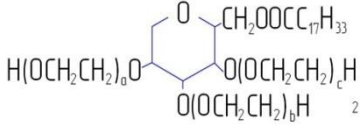
Для исследования эффективности химической обработки непрерывных волокон из стекла типа Е был выполнен поиск торговых марок смачивателей мировых производителей, потенциально применимых в качестве повышающих пропитываемость алюмоборосиликатных волокон полимерным эпоксидным связующим.

Приобретенные для тестирования в качестве смачивателей для волокон из стекла типа Е торговые марки, выпускаемые в настоящее время мировыми производителями, представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Смачиватели ведущих мировых производителей исследованные в работе для обработки волокон из стекла типа Е

№ п/п	Торговая марка, ТУ, Data Sheet, фирма	Химическая формула	Внешний вид
1	<u>Неонол 9-6</u> ТУ 2483-077-0576 6801-98 ОАО «Нижекамск-нефтехим»	 полиокси-этиленгексилфениловый эфир	Прозрачная маслянистая вязкая жидкость от бесцветного до желтоватого цвета.
2	<u>Неонол 9-10</u> ТУ 2483-077-0576-6801-98 ОАО «Нижекамск-нефтехим»	 Полиоксиэтиленнонилфениловый эфир	Прозрачная маслянистая вязкая жидкость от бесцветного до желтоватого цвета.
3	<u>Катамин АБ</u> ТУ 9392-003-4848-2528-99 ОАО «Скоропусковский оргсинтез»	 где R – C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> или C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> . Водный раствор хлорида алкилдиметилбензилам-мония	Желтоватая вязкая жидкость
4	<u>Синтанол АЛМ-10</u> ТУ 2483-005-71150986-2006 ОАО «Дзержинский химический завод»	 Оксиэтилированный спирт, представляющий собой смесь полиэтиленгликолевых эфиров.	От белого до желтоватого цвета паста.

5	<u>Синтамид-5</u>  ТУ 6-02-640-91 ОАО «Дзержинский химический завод»	 <p>где R – C10÷C16, n = 5÷6. Смесь полиоксиэтилированных эфиров моноэтаноламидов синтетических жирных кислот</p>	Желеобразная желтая жидкость
6	<u>Ниоприн АК</u>  ТУ 2484-021-95965960-03 ООО «НПК ПАВтек»	Синергетическая смесь неионогенных ПАВ, эфиров жирных аминов кокосового масла и четвертичных солей азотсодержащих углеводов	Желтая жидкость
7	<u>Нионикс ЖТМ</u>  ТУ 2484-027-61674675-09 ООО «НПК ПАВтек»	Коллоидный компаунд с содержанием минеральных масел до 70 % в многокомпонентной системе НПАВ	Желтая вязкая жидкость
8	<u>ВУК-А 530</u>  Data Sheet: ASD2 ВУК Chemie GmbH	Раствор полисилоксанового полимера	Бесцветная прозрачная жидкость с резким запахом
9	<u>ВУК 410</u>  Data Sheet: R200 ВУК Chemie GmbH	Раствор модифицированной мочевины	Желтая вязкая жидкость
10	<u>Coatosil 1220</u>  Data Sheet: 113-083-00E-GL Momentive Performance Materials	Нефторированный органодецилированный силиконовый поверхностный агент	Бледно-желтая жидкость
11	<u>Q2-5211</u>  Data Sheet: AEM730 Dow Corning	Неионогенный силиконовый полиэфирный суперсмачивающий агент	Бледно-желтая жидкость

12	<u>Silwet L-77</u> Data Sheet: HCD-14261 Momentive Performance Materials	Полиалкиленоксид модифицированный гептаметилтрисилоксаном	Прозрачная бесцветная жидкость с резким запахом
13	<u>Tween 81</u> Data Sheet: P-2815 Americas, Ins. Atlas Point	 $a + b + c = 5$ Сорбитан моно-9-октадеканоата поли (окси-1,2-этандиол) производное	Насыщенно-желтая вязкая жидкость
14	<u>L-7210</u> Data Sheet: HCD-22526 Momentive Performance Materials	Силоксановый полиалкиленоксида сополимер	Бледно-желтая вязкая жидкость
15	<u>Sandoclean PCJ</u> Data Sheet: 112-34-5 Clariant Ltd	Синергетическая смесь алкилэтокселированных жирных спиртов	Жидкость от бесцветного до желтого цвета
16	<u>LE-743 NPF</u> Data Sheet: HCD-14559 Momentive Performance Materials	60 % активная силановая силиконовая эмульсия	Белая паста

### 3.2. Исследование влияния смачивателей на пропитку эпоксиангидридным связующим алюмоборосиликатных волокон типа E

Замасливатели для выработки непрерывных стеклянных волокон представляют собой водные композиции. Для тестирования смачивателей в составах замасливателей необходимо изучить их собственную растворимость в воде. Для этого готовили 1 % растворы изучаемых смачивателей.

Введение в рецептуру смачивателей не должно привести к оседаниям и выпадению осадков по расходным емкостям и трубопроводам подачи к агрегату выработки непрерывных стеклянных волокон в течение не менее 3 суток.





21	L-77	Самодиспергируется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
22	Tween 81	Самодиспергируется	Стаб	Стаб.	Осадок	-	-	-
23	L-7210	Самодиспергируется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
24	Sandoclean PCJ	Самодиспергируется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
25	LE-743-NPF	Самодиспергируется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб

Торговые марки смачивателей под № 3, 5, 6, 14, 15 (таблица 2) хорошо растворяются в дистиллированной воде при комнатной температуре; образцы под № 2, 4 – растворяются в дистиллированной воде при интенсивном перемешивании ( $\omega = 120\div 300$  об/мин); смачиватели под № 1, 7, 8, 9, 12, 13, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 – самодиспергируются с образованием белой эмульсии; образцы под № 10, 11, 16, 17, 18 – не растворяются в воде.

Водными композициями смачивателей пропитывали экспериментальную стеклоткань марки 7628/12-71-ТО из алюмоборосиликатного стекла типа Е специально изготовленную на ОАО «Полоцк-Стекловолокно» (Республика Беларусь) для выполнения данной работы [283].

Экспериментальная стеклоткань тестировалась как модель армирующих волокон из стекла типа Е с необработанной поверхностью.

В работе для пропитки стекловолокна типа Е использовалось эпоксиангидридное связующее широко промышленно применяемое для производства стеклопластиков с рабочим температурным диапазоном эксплуатации стеклопластиков от  $-45^{\circ}\text{C}$  до  $145^{\circ}\text{C}$  [320].

Характеристика исходного сырья для приготовления эпоксиангидридного связующего и рецептуры представлены в таблицах 2.10. и 2.11.

Свежеприготовленное связующее использовали для оценки пропитки тестируемых образцов стеклоткани.

Образцы стеклоткани, обработанные тестируемыми водными составами смачивателей сушили при  $18^{\circ}\text{C}$  в течение суток. Затем проводили их термическую обработку при  $108 \pm 3^{\circ}\text{C}$  в течение 10 минут.

Полоски стеклоткани 7628/12-71-ТО из алюмоборосиликатного стекла типа Е с ХОП волокон пропитывали ЭАС связующим в соответствии с методикой № 16-19 «Определение пропитываемости волокнистых армирующих материалов полимерными композициями по высоте капиллярного поднятия», разработанной в АО «НПО Стеклопластик» [238]. Критерием оценки процесса пропитки является величина  $h$  – высота поднятия пропитываемого состава во времени по полоске ткани в результате смачивания под действием капиллярных сил.

Фактические данные единовременного тестирования при пропитке ЭАС связующим стекловолокон типа Е, обработанных 1%-ными водными составами смачивателей и исходных необработанных волокон для сравнительного образца, представлены в таблице 3.3

Таблица 3.3. Пропитка эпоксиангидридным связующим волокон типа Е, обработанных 1%-ными растворами смачивателей

время, ч т.марка	0,5	1,5	3,5	6,5	21,0	24,0	26,5	29,5	36,0
	Высота подъема связующего, h, см.								
Неонол-6	1,5	2,0	2,5	2,5	3,2	3,2	3,4	3,4	3,4
Неонол-10	1,0	1,2	1,8	2,2	2,8	3,0	3,3	3,5	3,5
СинтанолАЛМ-10	1,5	2,2	2,4	2,8	3,5	3,7	3,9	4,5	4,5
Синтамид-5	1,0	2,1	2,5	2,7	3,9	3,9	4,0	4,0	4,0
Ниоприн АК	1,0	1,5	1,8	2,2	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Нионикс ЖТМ	1,5	2,2	2,8	3,0	3,5	3,5	4,0	4,0	4,0
ВУК-W 996	1,0	2,0	2,3	2,5	3,5	4,5	5,5	5,5	5,5
ВУК-W 9010	1,7	1,7	2,6	3,0	3,5	4,0	4,4	5,0	5,0
ВУК-А 500	1,3	1,8	2,3	2,5	3,8	5,0	5,5	6,0	6,0
Q2-5211	1,0	2,0	2,5	2,5	3,0	3,9	3,9	4,5	4,5
Silwet L-77	1,5	2,0	2,8	3,2	4,5	5,0	5,0	5,0	5,0
Без смачивателя	0,7	0,8	1,0	1,5	2,0	2,9	2,9	2,9	3,0

По результатам тестирования определено, что высокую степень пропитываемости ЭАС стекловолокна алюмоборосиликатного состава типа Е обеспечивают такие торговые марки как ВУК-А 500, ВУК-W 996, ВУК-W 9010, Silwet L-77, Синтанол, Q2-5211 Синтамид-5, Нионикс ЖТМ, Coatosil 1220, ВУК-А 530, Tween-81, Ниоксол НС-СМ, ВУК-А 515, Sandoclean PCJ, LE-743.

То есть, высокую степень пропитки придают силиконовые полимеры, сополимеры с кислотными группами, полиалкиленоксиды, силоксановые поверхностные агенты, производные полиоксиэтандиола, а также смеси алкилэтоксильированных жирных спиртов нанесенные на поверхность стеклянных волокон типа Е.

Полиоксиэтилированные алкилфенолы, полиоксиэтилированные эфиры эфиры жирных аминов и четвертичных солей азотсодержащих углеводов, оксиэтилированные алкилфенолы торговых марок Неонол 9-6, Неонол 9-10, смеси неионогенных поверхностно-

активных веществ Ниоприн АК, L-7210, Нионикс БЖ практически не влияют на пропитку ЭАС связующим стеклянных волокон типа Е.

Алкилметилбензиламмоний хлорид и полиэфирный модифицированный метилалкилполисилоксановый сополимер торговых марок Катамин АБ и ВУК-А 525, нанесенные на стеклоткань типа Е препятствуют капиллярному поднятию ЭАС связующего по поверхности алюмоборосиликатных волокон.

Предел пропитываемости, обработанной стеклоткани всеми смачивателями, достигается на вторые сутки от начала эксперимента.

Максимальная высота подъема ЭАС связующего по стеклоткани типа Е, обработанной 1 % -ными растворами смачивателей:

- ВУК-В 9010 – 5,0 см,
- Silwet L-77 – 5,0 см,
- ВУК-В 996 – 5,5 см,
- ВУК-А 500 – 6,0 см.

Образцом сравнения являлась необработанная стеклоткань, высота подъема связующего по которой по серии экспериментов – 3,0 – 3,4 см.

При промышленном производстве непрерывных стеклянных волокон сразу после формирования филаментов из расплава стекла наносится замасливатель (рисунок 3.1), который формирует на поверхности волокон покрытие обеспечивающее все стадии производства волокнистых армирующих материалов и стеклопластиков на их основе.

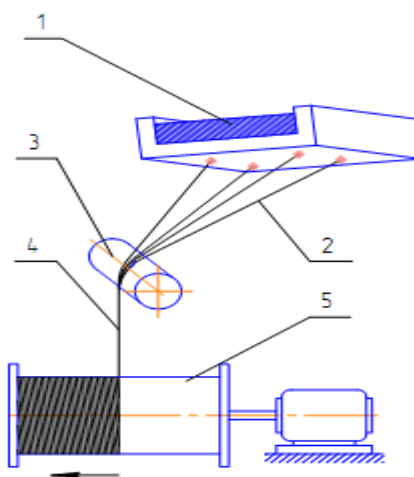


Рисунок 3.1. Схема установки для производства непрерывных стеклянных волокон вытягиванием их из расплавленной стекломассы.

1 – Расплавленная стекломасса, 2 – Непрерывное волокно, 3-Замасливающее устройство, 4 – Комплексная нить, 5 – Наматывающее устройство [272].

На сегодняшний день в подотрасли производства непрерывного стекловолокна широко используется замасливатель 4с, который обеспечивает наивысшие прочностные свойства эпоксидных стеклопластиков.

Замасливатель 4с разработан лабораторией №9 АО «НПО Стеклопластик» и применяется на производстве при выработке стекловолокон на основе алюмоборосиликатного, высокомодульного стеклокерамики и базальта для производства намоточных ровингов, крученых стеклонитей и стеклотканей для армирования эпоксидных, эпоксифенольных и полиамидных связующих [262,273] ( Приложение Е.Ж).

Характеристика исходного сырья для приготовления замасливателя 4с представлена в таблицах 2.7 и 2.8.

Замасливатель 4с является эффективным на сегодняшний день, как с точки зрения выработки армирующих волокнистых материалов, так и прочностных свойств эпоксидных стеклопластиков. Производители ответственных конструкций из армированных волокон, внедряя новейшие технологии заинтересованы, по возможности, повысить начальную скорость и полноту пропитки эпоксидными связующими волокнистых материалов. В связи с этим, исследование кинетики смачиваемости эпоксидными связующими обработанных стеклянных волокон являются актуальной научно-технической задачей [193,226,227,244].

Перспективными для использования в составах для обработки стекловолокон при выполнении этапов 3.1 и 3.2 эксперимента представлялись 19 торговых марок смачивателей.

Замасливатель 4с имеет необходимую для технологии стабильность при хранении и использовании в течение не менее 3 дней.

Необходимо было установить совместимость тестируемых смачивателей с замасливателем 4с и оценить однородность композиций и их стабильность при хранении.

Составы замасливающих композиций для тестирования представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Рецептуры замасливателей на основе промышленного состава 4с с добавлением тестируемых смачивателей.

№ п/п	Вариант	Состав замасливателя
1	Вариант 1	4с + 0,2 % Неонол 9-6
2	Вариант 2	4с + 0,2 % Неонол 9-10
3	Вариант 3	4с + 0,2 % ОС-20
4	Вариант 4	4с + 0,2 % Катамин АБ
5	Вариант 5	4с + 0,2 % Синтанол
6	Вариант 6	4с + 0,2 % Синтаид-5



13	Вариант 13	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Осадок	-
14	Вариант 14	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Осадок
15	Вариант 15	Стаб	Стаб	Осадок	-	-	-
16	Вариант 16	Стаб	Стаб	Стаб	Осадок	-	-
17	Вариант 17	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Осадок
18	Вариант 18	Стаб	Стаб	Стаб	Осадок	-	-
19	Вариант 19	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Осадок

Стабильными при хранении в течение трех суток композициями замазливателей на основе 4с с тестируемыми смачивателями были обработаны образцы стеклоткани 7628/12-71-ТО из алюмоборосиликатного стекла типа Е с целью оценки эффективности соответствующей химической обработки поверхности волокон при пропитке обработанных волокон эпоксидным связующим ЭАС. Пропитку эпоксидангидридным связующим стеклоткани, обработанной различными модификациями замазливателя 4с со смачивателями по таблице 3.4 и стандартным замазливателем 4с для сравнительного образца выполняли по принятой методике капиллярного подъема связующего. Результаты одновременного тестирования наилучших по серии экспериментов смачивателей представлены на рисунке 3.2.

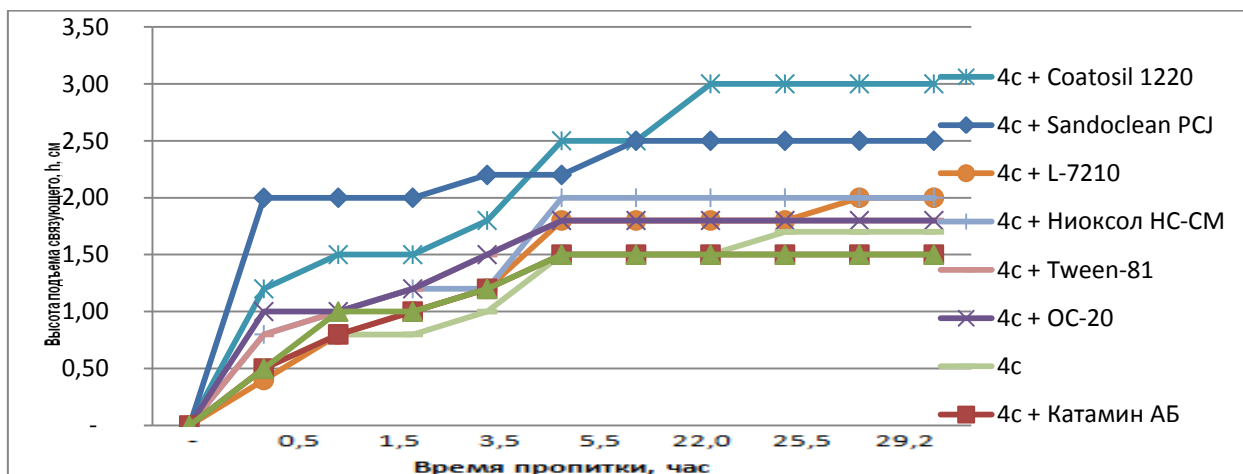


Рисунок 3.2. Результаты исследования пропитки ЭАС связующим стекловолокон типа Е, обработанных модификациями замазливателя 4с со смачивателями

Предел пропитываемости ЭАС для всех тестируемых композиций замазливателя 4с с добавлением смачивателей практически достигается за одни сутки от начала эксперимента.

Полученные результаты серии экспериментов убедительно показывают, что наивысшей степенью пропитываемости ЭАС связующим обладают стекловолокна типа Е, обработанные модификациями замазливателя 4с с нефторированным органомодифицированным силоксановым поверхностным агентом торговой марки Coatosil

1220 фирмы Momentive, с синергетической смесью алкилэтоксилированных жирных спиртов торговой марки Sandoclean PCJ фирмы Clariant, с силоксановым сополимером полиалкиленоксида торговой марки L-7210 фирмы Momentive, со смесью неионогенных ПАВ торговой марки Ниоксол НС-СМ фирмы ООО «НПК Павтек», с сорбитаном моно-9-октадеканоата поли (окси-1,2-этандиол) производным торговой марки Tween-81 фирмы Americas, Ins. Atlas Point, со смесью полиоксиэтилен-гликолевых эфиров высших жирных спиртов торговой марки ОС-20.

Смесь полиоксиэтилированных эфиров моноэтаноламидов синтетических жирных кислот торговой марки Синтаמיד-5, добавленная в состав замазливателя 4с не влияет на пропитку обработанного стекловолокна типа Е связующим ЭАС.

Композиции замазливателя 4с с добавленными: сополимером с кислотными группами торговой марки ВУК-W 9010 фирмы ВУК Chemie, с сополимером ненасыщенного полиэфира с полистиролом с кислотными группами торговой марки ВУК-W 996 фирмы ВУК Chemie, с оксиэтилированным спиртом, представляющим собой смесь полиэтиленгликолевых эфиров торговой марки Синтанол фирмы ОАО «Держинский химический завод», с синергетической смесью неионогенных ПАВ, эфиров жирных аминов кокосового масла и четвертичных солей азотсодержащих углеводов торговой марки Ниоприн АК фирмы ООО «НПК Павтек», с полиокси-этиленгексилфениловым эфиром торговой марки Неол 9-6 фирмы ООО «Нижекамскнефтехим», с полиалкиленоксидом, модифицированным гептаметилтрисилоксаном торговой марки Silwet L-77 фирмы Momentive, с коллоидным компаундом с содержанием минеральных масел до 70 % в многокомпонентной системе НПАВ торговой марки Нионикс ЖТМ фирмы ООО «НПК Павтек», с неионогенным силиконовым полиэфирным суперсмачивающим агентом торговой марки Q2-5211 фирмы Dow Corning, с полиокси-этиленноилфениловым эфиром торговой марки Неол 9-10 фирмы ООО «Нижекамскнефтехим», с водным раствором хлорида алкилметилбензиламмония торговой марки Катамин АБ фирмы ОАО «Скоропусковский оргсинтез», с силиконовой эмульсией торговой марки LE-743 фирмы Momentive ухудшают пропитку эпоксиангидридным связующим стекловолокон типа Е.

Одной из характеристик для анализа полученных данных является начальная скорость смачивания. Она важна для изготовления стеклопластиков методами намотки, пултрузии (время формования изделий от нескольких минут до 3 часов максимум). Композиции замазливателя 4с со смачивателями Sandoclean PCJ, Coatosil 1220 обеспечивают высокую начальную скоростью пропитки, то есть резким увеличением высоты поднятия связующего за первый час. Таким образом, синергетическая смесь алкилэтоксилированных и жирных спиртов, нефторированных органомодифицированных силоксановых агентов

вышеперечисленных торговых марок являются перспективными для современных высокоскоростных способов формования стеклопластиков.

Композиции замасливателя 4с с добавлением смачивателей торговых марок L-7210, Ниоксол НС-СМ, Tween-81, ОС-20 не ухудшая пропитку ЭАС в целом, обладают низкой начальной скоростью пропитки. Данные модифицированные замасливатели могут применяться в технологии изготовления препрегов для производства стеклопластиков, когда изделие формуется и хранится до полного отверждения от нескольких недель до 3-6 месяцев.

Установлено, максимальная высота подъема связующего ЭАС по поверхности волокон типа Е, обработанной замасливателем 4с+смачиватель:

- замасливатель 4с – 1,7 см,
- Замасливатель 4с+L-7210 – 2,0 см,
- замасливатель 4с+ВУК-W 9010 – 3,0 см,
- замасливатель 4с+Coatosil 1220 – 3,0 см,
- Замасливатель 4с+Sandoclean PCJ – 2,5 см.

Таким образом, смачиватели торговых марок L-7210, ВУК-W 9010, Coatosil 1220 и Sandoclean PCJ введенные в состав замасливателя 4с являются эффективными модификаторами пропитки эпоксиангидридным связующим стекловолоконистых армирующих материалов типа Е.

### **3.3 Исследование влияния функциональности алкоксисиланов на пропитку стеклянных волокон типа Е, обработанных замасливающими композициями, с добавлением перспективных силанов**

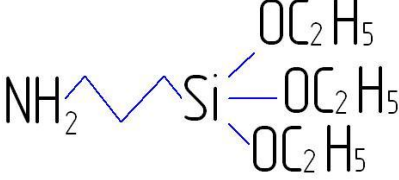
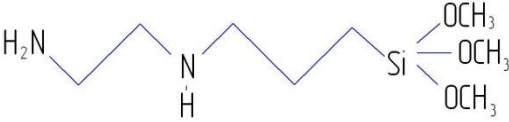
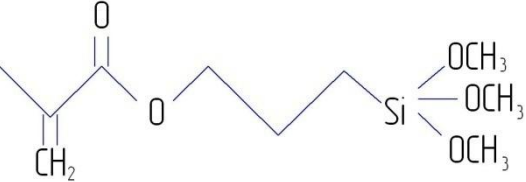
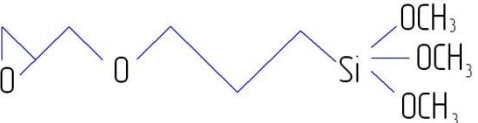
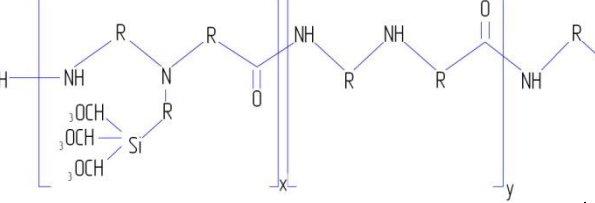
Силаны – кремнийорганические соединения, являющиеся на сегодняшний день широко используемыми межфазными агентами. Они способствуют адгезии, соединяя различные фазы, имеющиеся в композитном материале [191,192].

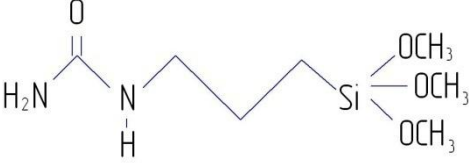
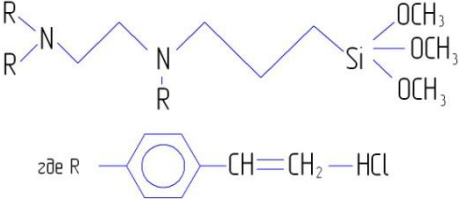
Кремнийорганические аппреты в первую очередь улучшают смачиваемость между полимером и наполнителем [268-271], поэтому они изучались в данной работе как смачивающие агенты.

Перечень силанов, исследованных в данной работе, представлен в таблице 3.6. Для тестирования приобрели современные марки органофункциональных триалкоксиланов ведущих мировых производителей [110, 194-197].



Таблица 3.6. Торговые марки тестируемых кремнийорганических аппретов.

№ п/п	Торговая марка, Data Sheet, фирма	Химическая формула
1	A-1100 Data Sheet 110-004-60E-GL Momentive	 <p><math>\gamma</math>-аминопропилтриэтоксисилан</p>
2	A-1120 Data Sheet Momentive	 <p>N(<math>\beta</math>-аминоэтил)-<math>\gamma</math>-аминопропилтриметоксисилан</p>
3	A-174 Data Sheet Momentive	 <p><math>\gamma</math>-метакрилоксипропилтриметоксисилан</p>
4	A-187 Data Sheet Momentive	 <p><math>\gamma</math>-глицидоксипропилтриметокси-силан</p>
5	VS-142 Data Sheet Momentive	Водный раствор высокочистого аминоалкильного силана Silquest A-1100 в удобной пергидролизированной форме
6	A-1387 Data Sheet Momentive	 <p>Симилированный полиамидный силан</p>

7	A-1524 Data Sheet Momentive	 <p style="text-align: center;">γ-уреидопропилтриметоксисилан</p>
8	Z-6032 Data Sheet Dow Corning	 <p style="text-align: center;">N(β-аминоэтилдивинилбензил)-γ-амино- пропилвинилбензилтриметоксисилан</p>

При растворении алкоксисиланов в воде происходит гидролиз алкоксигрупп. Скорость гидролиза зависит от pH, а также от типа орго- и кремниевых функциональных групп. Кремниевая функциональная группа оказывает значительное влияние на скорость гидролиза. Иерархия реакционной способности следующая: пропокси << этокси << метокси. Как правило, вода используется как реагент в большом избытке; при этих условиях было обнаружено, что гидролиз алкоксисиланов является реакцией (псевдо) первого порядка. [217, 245]

Обычно гидролиз первой группы OR является шагом, контролирующим скорость реакции (Рис. 3.3). Поверхность наполнителя может реагировать с силанолом, группы Si – OH реагируют с активными группами OH– неорганической подложки, создавая ковалентные связи Si – O – Si – подложка [215,216].

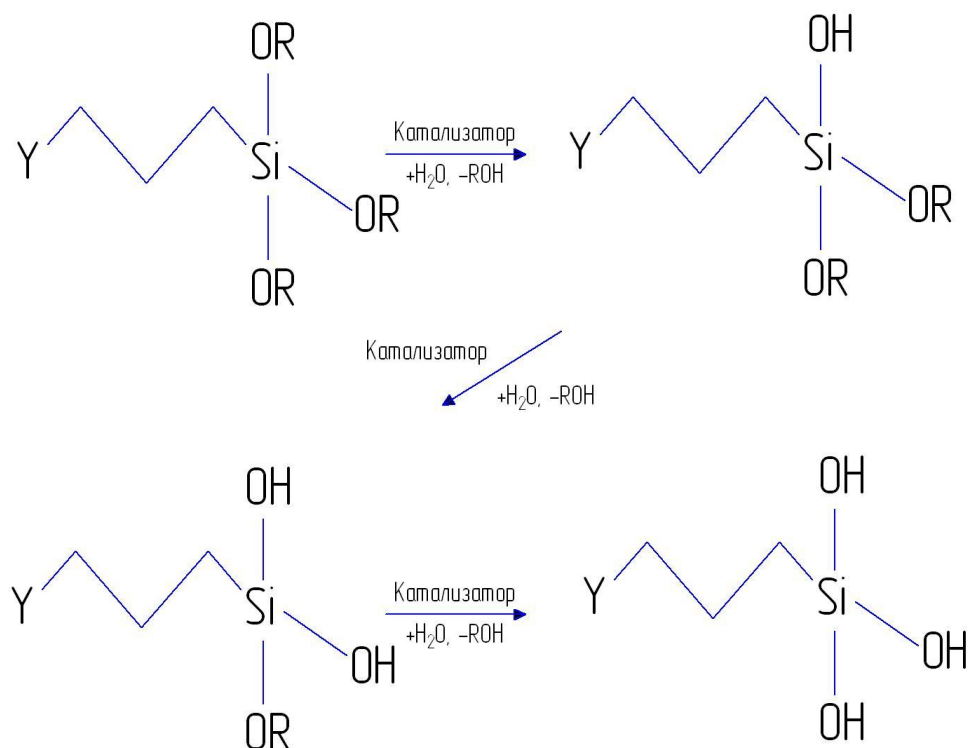


Рисунок 3.3. Гидролиз в воде триалкоксисиланов.

Приготовление водных растворов тестируемых силанов осуществляли при помощи механической мешалки с  $\omega = 60-1500$  об/мин. Добавлением уксусной кислоты осуществляли гидролиз силанов и регулирование pH растворов в пределах от 6 до 7. Количество добавляемой кислоты и порядок введения компонентов для приготовления 5% -ных водных растворов силанов представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7. Порядок введения компонентов для гидролиза силанов

№ п/п	Торговая марка	Условия гидролиза
1	A-1100	Вода + силан + 0,2 % уксусной кислоты
2	A-1120	Вода + силан + 0,2 % уксусной кислоты
3	A -174	Вода + 0,04 % уксусной кислоты + силан , 45 минут $\omega = 300-350$ об/мин
4	A-187	Вода + Силан + 0.06% уксусной кислоты
5	VS-142	Вода + Силан + 0,2 % уксусной кислоты
6	Z-1387	Вода + Силан + 0.15% уксусной кислоты
7	A- 1524	Вода + Силан + 0.03% уксусной кислоты
8	Z-6032	Вода + Силан + 0.15% уксусной кислоты

Данные по растворимости и стабильности 5% -ных водных растворов силанов при хранении представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8. Растворимость тестируемых силанов в воде и стабильность их водных композиций при хранении

№ п/п	Торговая марка	Растворимость в воде	Стабильность при хранении					
			1 день	2 день	3 день	4 день	5 день	Недел я
1	A-1100	Растворяется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
2	A-1120	Растворяется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
3	A-174	Растворяется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
4	A-187	Растворяется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
5	VS-142	Растворяется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
6	A-1387	Растворяется	Стаб	Стаб	Стаб	Осадок	-	-
7	A-1524	Растворяется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
8	Z-6032	Самодиспергиру- ется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Осадо к	-

Торговые марки силанов под № 1, 2, 4, 5, 6 – хорошо растворимы в воде, образцы под № 3, 7 – растворяются при интенсивном перемешивании ( $\omega = 120 \div 300$  об/мин);, силан под № 8 – самодиспергируется с образованием белой эмульсии.

Изучали совместимость тестируемых силанов, а так же смеси силанов с основной замасливателя 4с, так как требуется однородность композиции и ее стабильность при хранении не менее 3 дней.

Составы замасливающих композиций для тестирования представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9. Составы тестируемых замасливающих композиций

№ п/п	Вариант	Состав замасливателя
1	4с1	4с + 0,3 % A-1100
2	4с2	4с + 0,5 % A-1100
3	4с3	4с (без 0,5% A-1100)+ 0,5 % A-1120
4	4с4	4с (без 0,5% A-1100)+ 0,5 % A-187
5	4с5	4с (без 0,5% A-1100)+ 1,0 % VS-142
6	4с6	4с (без 0,5% A-1100)+ 0,5 % A-1387
7	4с7	4с (без 0,5% A-1100)+ 0,5 % A-1524
8	4с8	4с + 0,2% A-1524

9	4с9	4с (без 0,5% А-1100) + 0,5 % Z-6032
10	4с10	4с + 0,2% А-1387
11	4с11	4с + 0,4 % А-174
12	4с12	4с (без 0,4 % А-1100) + 0,6 % А-174 + 0,4 % А-187
13	4с13	4с (без 0,2 % А-1100) + 0,3 % А-187
14	4с14	4с + 0,2 % Z-6032

Технология использования замасливателей для стекловолокна допускает применение свежеприготовленного состава в течение 3 дней.

Все тестируемые замасливатели (таблица 3.10.) стабильны в течение не менее 3 суток.

Свежеприготовленными опытными вариантами замасливателей обрабатывали стеклоткань марки 7628/12-71-ТО из алюмоборосиликатного стекла типа Е с целью оценки эффективности силанов в качестве смачивателей при пропитке обработанных волокон типа Е эпоксидным связующим.

Все исследуемые силаны являются триалкоксиорганосилановыми кремнийорганическими соединениями. В процессе изготовления опытных замасливателей алкоксигруппы полностью гидролизуются и способны образовывать связи с гидроксильными группами стеклянных волокон, образуя модифицированную поверхность (рисунок 3.4) [110, 247].

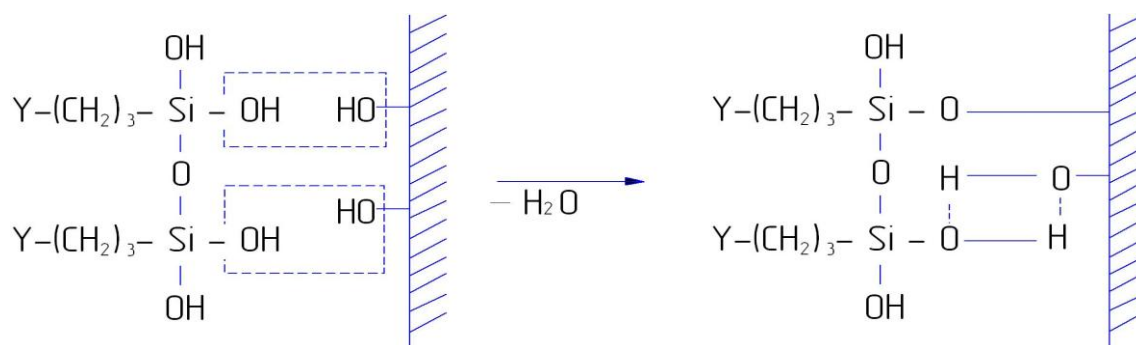


Рис. 3.4. Реакции между силаном и поверхностью стеклянных волокон

Обработанные образцы стеклоткани 7628/12-71-ТО из алюмоборосиликатного стекла типа Е тестировали с целью оценки эффективности силанов в качестве смачивателей при пропитке обработанных волокон ЭАС связующим. Полученные результаты по пропитке представлены на рисунке 3.5.

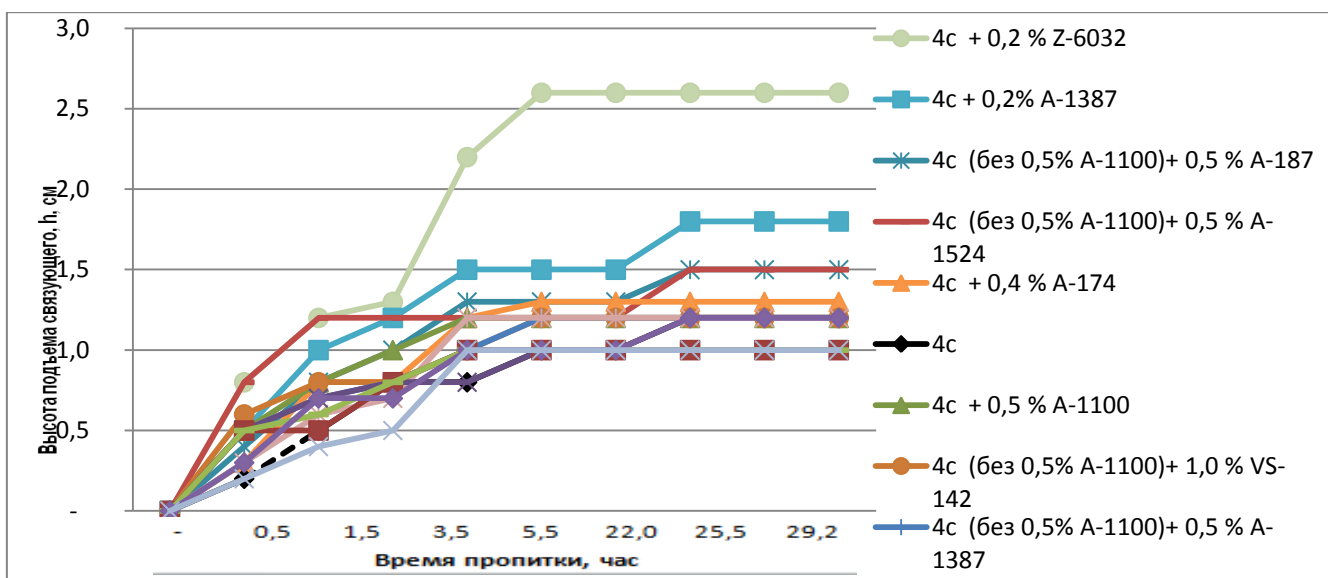


Рисунок 3.5. Результаты исследования пропитки ЭАС связующим стекловолокон типа Е, обработанных замасливателями с добавлением тестируемых силанов

Из полученных данных видно, что наивысшей степенью пропитываемости эпоксиангидридным связующим обладают стекловолокна типа Е, обработанные модификациями замасливателей 4с14 и 4с10, представляющие собой серийный состав замасливателя 4с с добавлением 0,2 % масс. N(β-аминоэтилдивинилбензил)-γ-аминопропилвинилбензилтриметоксисилана Z-6032 или полиамидного силана A-1387, соответственно.

Наивысшую степень пропитываемости по сравнению со всеми образцами замасливателей показал состав 4с + 0,2% Z-6032, который обеспечивает пропитку волокна из стекла типа Е существенно лучше стандартного состава замасливателя 4с. Заслуживает внимания факт, что N(β-аминоэтилдивинилбензил)-γ-аминопропилвинилбензилтриметоксисилан, введенный в состав замасливающей композиции 4с без аминсилана, значительно ухудшает пропитку ЭАС стекловолокон типа Е.

Аналогично ухудшает пропитку введение в состав 4с вместо аминсилана A-1100 полиамидного силана торговой марки A-1387.

Замена аминсилана A-1100 в стандартном составе замасливателя 4с на γ-глицидоксипропилтриметоксисилан A-187 и γ-уреидопропилтриметоксисилан A-1524 в равных концентрациях улучшает пропитываемость обработанных стекловолокон типа Е эпоксиангидридным связующим, что хорошо согласуется с результатами исследований выполненных на химически близких материалах [218,219].

Повышает пропитываемость эпоксиангидридным связующим добавление γ-метакрилоксипропилтриметоксисилана A-174 к серийной рецептуре состава 4с в концентрации 0,4 % масс.

Увеличение концентрации  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана А-1100 в стандартном составе замазливателя 4с приводит к ухудшению смачивающих свойств. Причем при увеличении концентрации аminosилана А-1100 с 0,5 % до 0,8 % масс существенно понижается пропитываемость волокон из стекла типа Е.

Дальнейшее повышение концентрации силана А-1100 до 1,0 % масс. немного повышает пропитываемость, но только до уровня серийной рецептуры 4с, где содержание А-1100 в 2 раза ниже. Учитывая тот факт, что силаны являются самыми дорогостоящими компонентами замазливателя 4с, обеспечение необходимого технологического уровня свойств стеклопластиков целесообразно достигать при оптимально минимальных концентрациях этого компонента.

Водный раствор  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана торговой марки VS-142 в концентрации 1,0 % масс. также понижает пропитываемость по сравнению с аminosиланом А-1100 в концентрации 0,5 % масс. в замазливателе 4с.

N( $\beta$ -Аминоэтил)- $\gamma$ -аминопропилтриметоксисилан представляет собой кремнийорганический аппрет, содержащий как первичную, так и вторичную аминогруппы в структуре молекулы. Проведенный эксперимент убедительно показал, что наличие второй аминогруппы в формуле силана ухудшает пропитываемость обработанного стекловолокна типа Е эпоксиангидридным связующим.

Понижение в составе 4с концентрации аminosилана А-1100 до 0,3 % масс. и добавление при этом  $\gamma$ -глицидоксипропилтриметоксисилана А-187 в концентрации 0,3 % ухудшает пропитку обработанного стекловолокна типа Е эпоксиангидридным связующим.

Понижение концентрации  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана от 0,1 до 0,4 % масс., повышение концентрации  $\gamma$ -метакрилоксипропилтриметоксисилана А-174 от 0,4 до 0,6 % и добавление к полученному составу  $\gamma$ -глицидоксипропил-триметоксисилана А-187 в концентрации 0,1 - 0,4 % масс. понижает пропитываемость эпоксиангидридным связующим обработанного стекловолокна.

Наивысшей начальной скоростью пропитки обладают модификации замазливателей 4с14 (серийная рецептура 4с + 0,2 % N( $\beta$ -аминоэтилдивинилбензил)- $\gamma$ -аминопропилвинилбензилтриметоксисилана) и 4с7 (состав 4с без 0,5 % А-1100) + 0,5%  $\gamma$ -уреидопропилтриметоксисилана А-1524.

Таким образом, достоверно установлено, что добавление полифункциональных триалкоксисиланов полиамидного марки А-1387 или N( $\beta$ -аминоэтилдивинилбензил)- $\gamma$ -аминопропилвинилбензилтриметоксисилана марки Z -6032 к составу замазливателя 4с в концентрации 0,2% масс существенно улучшает пропитку стекловолокон типа Е эпоксиангидридным связующим.

### 3.4 Изучение совместного влияния смачивателей и силанов на процесс пропитки алюмоборосиликатных волокон типа Е эпоксиангидридным связующим

Смачиватели торговых марок Sandoclean PCJ, Coatosil 1220, Silwet L-77, ВУК-W 9010 и ВУК-W996 в качестве добавок к стандартной рецептуре 4с улучшают пропитку эпоксиангидридным связующим стекловолокон типа Е.

Замасливающие композиции на основе 4с с добавлением полифункциональных силанов торговых марок Z-6032 и А-1387 показали наилучший результат по разделу 3.3. Представлялось важным изучить пропитку ЭАС алюмоборосиликатных волокон типа Е при одновременном введении в рецептуру наиболее эффективных силанов и смачивателей.

Составы замасливающих композиций для тестирования представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10. Составы усовершенствованных композиций на основе замасливателя 4с.

№ п/п	Вариант	Состав замасливателя
1	А	4с + 0,2 % Z 6032 + 0,3 % Ниоксол НС-СМ
2	Б	4с + 0,2 % Z 6032 + 0,2 % Sandoclean PCJ
3	В	4с + 0,2 % Z 6032 + 0,1 % Coatosil 1220
4	Г	4с + 0,2 % Z 6032 + 0,1 % Silwet L-77
5	Д	4с + 0,2 % Z 6032 + 0,6 % ВУК-W 9010
6	Е	4с + 0,2 % Z 6032 + 1,0 % ВУК-W 996
7	Ж	4с + 0,2 % Z 6032 + 0,5% Синтаמיד-5
8	З	4с + 0,2 % А-1387 + 0,3 % Ниоксол НС-СМ
9	И	4с + 0,2 % А-1387 + 0,2 % Sandoclean PCJ
10	К	4с + 0,2 % А-1387 + 0,1 % Coatosil 1220
11	Л	4с + 0,2 % А-1387 + 0,1 % Silwet L-77
12	М	4с + 0,2 % А-1387 + 0,6 % ВУК-W 9010
13	Н	4с + 0,2 % А-1387 + 1,0 % ВУК-W 996
14	О	4с + 0,2 % А-1387 + 0,5% Синтаמיד-5

Все приготовленные замасливатели стабильны в течение 3 суток.

Свежеприготовленными опытными вариантами замасливателей обрабатывали стеклоткань марки 7628/12-71-ТО из алюмоборосиликатного стекла типа Е с целью оценки эффективности полученных замасливающих композиций при пропитке обработанных волокон ЭАС связующим.



Установлено, что предел пропитываемости для всех модификаций замасливателей достигается за двадцать пять часов эксперимента.

Наивысшую степень пропитываемости показала система 4с + 0,2 % Z-6032 с добавлением 0,2 % смеси алкилэтоксифирированных и жирных спиртов торговой марки Sandoclean PCJ фирмы Clariant.

Добавление этого же смачивателя к системе 4с + 0,2 % А-1387 повышает пропитываемость, но только до уровня замасливателя 4с + 0,2 % Z-6032.

Улучшение пропитки показала система 4с + 0,2 % А-1387 с добавлением торговых марок смачивателей 0,1 % Coatosil 1220; 0,1 % Silwet L-77; 0,6 % ВУК-В 9010. Вышеперечисленные смачиватели, добавленные в систему 4с + 0,2 % Z-6032, ухудшают пропитываемость эпоксиангидридным связующим обработанного стекловолокна.

Добавление торговой марки Ниоксол НС-СМ к системе 4с + 0,2 % А-1387 повышает пропитываемость, сравнительно до уровня 4с + 0,2 % Z-6032. Вышеуказанный смачиватель, введенный в систему 4с + 0,2 % Z-6032, понижает пропитываемость даже по сравнению с стандартным замасливателем 4с.

Смачиватели ВУК-В 996 и Синтаид-5, введенные в состав замасливателя, 4с + 0,2 % А-1387, повышают пропитываемость эпоксиангидридным связующим обработанного стекловолокна типа Е,

Добавление вышеуказанных смачивателей к замасливателю 4с + Z-6032 ухудшает пропитываемость.

Повысить начальную скорость пропитки ЭАС стекловолокон типа Е возможно применяя усовершенствованные составы замасливателей:

- Замасливатель 4с + 0,2 % Z-6032 + 0,2 % Sandoclean PCJ;
- Замасливатель 4с + 0,2 % А-1387 + 0,3 % Ниоксол НС-СМ;
- Замасливатель 4с + 0,2 % А-1387 + 0,2 % Sandoclean PCJ;
- Замасливатель 4с + 0,2 % А-1387 + 0,1 % Coatosil 1220;
- Замасливатель 4с + 0,2 % А-1387 + 0,1 % Silwet L-77;
- Замасливатель 4с + 0,2 % А-1387 + 0,6 % ВУК-В 9010;
- Замасливатель 4с + 0,2 % А-1387 + 1,0 % ВУК-В 996.

Наилучшую пропитку эпоксиангидридным связующим стекловолокна типа Е по эксперименту, обеспечивала усовершенствованная рецептура – замасливатель 4с + 0,2 % Z-6032 + 0,2 % Sandoclean PCJ.

### 3.5. Исследование влияния одновременной модификации эпоксиангидридного связующего и поверхности алюмоборосиликитных волокон типа Е на интенсификацию процесса пропитки эпоксидным связующим

Среди тестируемых смачивателей (таблица 3.1) некоторые ПАВ ограниченно растворяются или не растворяются в воде, поэтому оценку их эффективности проводили путем введения в состав ЭАС в рекомендуемых разработчиками концентрациях.

Как указывалось в разделе 3.2 в таблице 3.2 торговые марки силоксановых олигомеров и полимеров ВУК-А 500, ВУК-А 515, ВУК-А 525, ВУК-А 530, ВУК-410, ВУК- W 995 и ВУК- W 940 не растворяются или ограниченно растворяются в воде, то есть не могут быть напрямую введены в водный состав замасливателя 4с.

Указанные торговые марки силиконовых смачивателей хорошо растворяются в смоле ЭД-20, которая является основой эпоксиангидридного связующего. Поэтому, чтобы определить смачивающую способность этих торговых марок в системе стекловолна типа Е + ХОП + ЭАС, их вводили в состав связующего, которым пропитывали обработанные опытными вариантами замасливателей стекловолна типа Е.

Модифицированное связующее ЭАС готовили с предварительным введением в смолу ЭД-20 торговых марок смачивателей, перечисленных в таблице 3.11. в концентрациях рекомендованных фирмой ВУК Chemie GmbH.

Таблица 3.11. Концентрации тестируемых смачивателей марки ВУК

№ п/п	Торговая марка	Массовая доля, %
1	ВУК-А 500	0,5
2	ВУК-А 515	0,5
3	ВУК-А 525	0,5
4	ВУК-А 530	1,0
5	ВУК-410	0,5
6	ВУК-W 940	1,0
7	ВУК-W 995	1,0

Образцы стеклоткани пропитывали замасливающими композициями с наибольшей смачивающей способностью по результатам предыдущих опытов:

4с + Z-6032 и 4с + Z-6032 + Sandoclean PCJ, а также стандартным замасливателем 4с.

Предел пропитываемости для всех модификаций замасливателей достигается практически за 24 часа от начала эксперимента.

Наивысшей степенью пропитываемости стекловолокна типа Е, обработанного составом 4с + 0,2 % Z-6032 + 0,2 % Sandoclean PCJ, обладает модификация эпоксиангидридного связующего с добавлением 1,0 % ВУК-А 530.

На стекловолокне типа Е, обработанном замасливателем 4с + 0,2 % Z-6032, эта система проявила себя хуже по сравнению со стандартным составом эпоксиангидридного связующего.

Добавление 1,0 % ВУК-А 530 к эпоксиангидриднему связующему приводит к увеличению пропитываемости стекловолокна, обработанного чистым замасливателем 4с.

Высокой степенью пропитываемости стекловолокна, обработанного составом 4с + 0,2 % Z-6032 + 0,2 % Sandoclean PCJ, обладает стандартное эпоксиангидридное связующее. Добавление к ЭАС смачивателей торговых марок ВУК-410, ВУК-W 995, ВУК-А 500, ВУК-А 515, ВУК-А 525, ВУК-W 940 мешает пропитываемости стеклоткани типа Е, обработанной системой 4с + 0,2 % Z-6032 + 0,2 % Sandoclean PCJ.

Стекловолокно типа Е, обработанное замасливателем 4с + 0,2 % Z-6032, пропитывается лучше всего немодифицированным эпоксиангидридным связующим. Добавление смачивателей торговых марок ВУК-А 530, ВУК-410, ВУК-W 995, ВУК-А 500, ВУК-А 515, ВУК-А 525, ВУК-W 940 понижает пропитываемость.

Увеличивает пропитываемость стекловолокон, обработанных стандартным замасливателем 4с, добавление к эпоксиангидриднему связующему смачивателей торговых марок ВУК-А 500, ВУК-А 530, но все же ниже, чем при пропитке эпоксиангидридным связующим стеклоткани, обработанной составами 4с + 0,2 % Z-6032 + 0,2 % Sandoclean PCJ, 4с + 0,2 % Z-6032.

Добавление к эпоксиангидриднему связующему торговой марки ВУК-W 996 не изменяет пропитываемость стекловолокна, обработанного замасливателем 4с на связующем ЭАС.

Смачиватели торговых марок ВУК-А 515, ВУК-410, ВУК-W 940, ВУК-А 525 добавленные к ЭАС ухудшают пропитываемость.

Наивысшей начальной скоростью пропитки обладают системы

- 4с + 0,2 % Z-6032 на связующем ЭАС +0,5 % ВУК-А 500;
- 4с + 0,2 % Z -6032 на связующем ЭАС +1,0 % ВУК-А 530;
- 4с + 0,2 % Z-6032 +0,2 % Sandoclean PCJ на связующем ЭАС +0,5 %
  - ВУК-А 500;
- 4с + 0,2 % N Z-6032 +0,2 % Sandoclean PCJ на связующем ЭАС +1,0 %
  - ВУК-А 530;

- 4с + 0,2 Z-6032 +Sandoclean PCJ на связующем ЭАС + 1,0 %
  - ВУК-W 995;
- 4с + 0,2 % Z-6032 на связующем ЭАС;
- 4с + 0,2 % Z-6032 + 0.2% Sandoclean PCJ на связующем ЭАС.

В результате выполнения значительного комплекса экспериментов по совершенствованию замасливателя 4с с целью улучшения начального смачивания и обеспечения полноты пропитки эпоксиангидридным связующим стекловолокон типа Е удалось получить инновационные технические решения. Совершенствование пропитки за счет совершенствования химической обработки поверхности стекловолокон типа Е, а также одновременной модифициции кремнийорганическими смачивателями эпоксиангидридного связующего иллюстрирует результат по серии экспериментов представленный на рисунке 3.6.

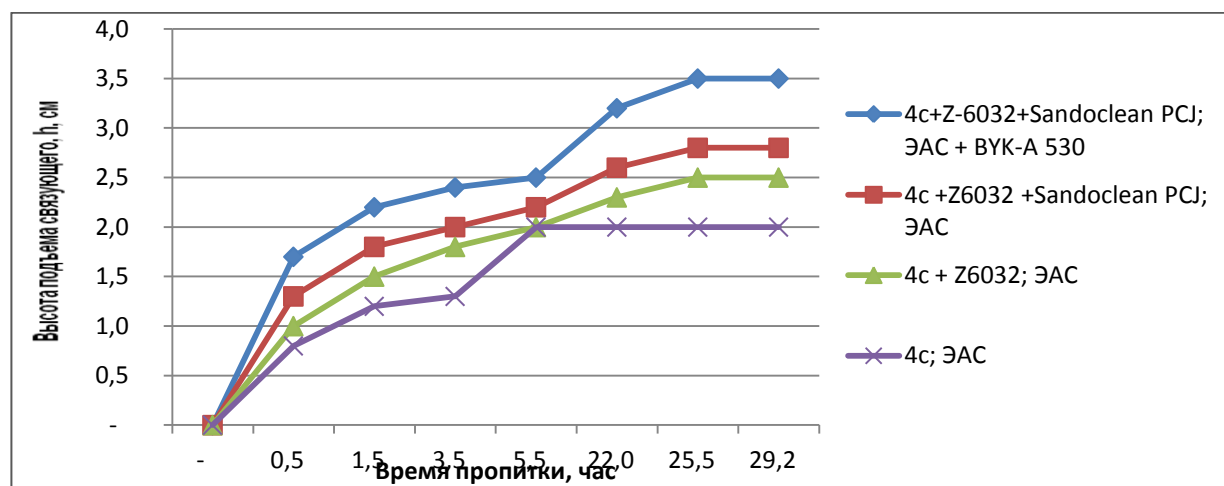


Рисунок 3.6. Исследование влияния замасливающих композиций различного состава, а также дополнительной модификации матричного полимера (ЭАС), на эффективность пропитки эпоксидным связующим алюмоборосиликатных волокон типа Е

При добавлении к коммерческому замасливателю 4с в качестве смачивающих агентов кремнийорганических аппретов наивысшей степенью пропитываемости эпоксиангидридным связующим обладают стекловолокна типа Е, обработанные составом: замасливатель 4с с добавлением 0,2 % масс. N(β-аминоэтилдивинилбензил)-γ-аминопропилвинилбензилтриметоксисилана марки Z-6032.

При обработке стеклоткани замасливателями на основе лучших замасливающих композиций, включающих тестируемые силаны совместно с лучшими смачивателями, наивысшей начальной скоростью пропитки обладает система: 4с + 0,2 % N(β-аминоэтилдивинилбензил)-γ-аминопропилвинилбензилтриметоксисилана марки Z-6032 + с добавлением 0,2 % смеси алкилэтоксированных жирных спиртов торговой марки Sandoclean PCJ. При этом значительно увеличивается полнота пропитки волокон из стекла типа

Е связующим по сравнению с пропиткой ЭАС волокон, обработанных стандартным замасливателем 4с.

При пропитке стеклоткани усовершенствованными составами и замасливателя и связующего, наивысшей степенью пропитываемости обладает система: стекловолокна типа Е, обработанные замасливателем 4с + 0,2 % N(β-аминоэтилдивинилбензил)-γ-аминопропилвинилбензил-триметоксисилана Z-6032 + 0,2 % смеси алкилэтоксированных жирных спиртов торговой марки Sandoclean PCJ, и связующее ЭАС модифицированное добавлением 1,0 % силоксанового полимера ВУК-А 530.

Разработанная система: стекловолокна типа Е на замасливателе 4с с добавлением 0,2 % полифункционального силана Z-6032 и 0,2 % смачивателя Sandoclean PCJ со встречной модификацией эпоксиангидридного связующего введением 1,0 % смачивателя ВУК-А 530 обеспечивает как высокую начальную скорость пропитки, так и наилучшую по эксперименту полноту пропитки эпоксидным связующим ЭАС. Полученный результат рекомендован к опытно-промышленному опробованию.

Важным результатом является тот факт, что в комплексе проведенных экспериментов удалось найти решения для увеличения начальной скорости пропитки стеклоткани из волокон алюмоборосиликатного стекла типа Е, что особенно важно для инновационных способов формования стеклопластиков, таких как высокоскоростная намотка и пултрузия [177,193,207,208,213].

## ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТЕКЛЯННЫХ ТИПА ВМП И БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН ЗАМАСЛИВАЮЩИМИ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ ЭПОКСИДНЫХ ДИСПЕРСИЙ

### 4.1 Сравнительный анализ процессов пропитки эпоксидными связующими высокопрочных стеклянных типа ВМП и базальтовых волокон, необработанных и обработанных коммерческими эпоксидными дисперсиями

В России S-glass – магнийалюмосиликатное стекло - торговой марки ВМП производит АО «НПО Стеклопластик». Из ВМП волокон в АО «НПО Стеклопластик» выпускают стеклоткани, стеклонити, ленты и ровинги [87,327].

Из всех минеральных волокон к S-glass волокнам по прочности на растяжение и модулю упругости наиболее близки непрерывные базальтовые волокна (БН). Крупным производителем волокнистых материалов из базальта является ООО «Каменный век» [203-206,211].

Химический состав высокопрочных стеклянных и базальтовых волокон существенно отличается (таблица 4.1) [254].

Таблица 4.1. Химический состав высокопрочных стеклянных и базальтовых волокон

Хим. состав, масс. %	ВМП стекло	Базальтовое стекло
SiO <sub>2</sub>	58,14	54,77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,43	15,66
MgO	15,08	4,10
CaO	0,03	8,26
TiO <sub>2</sub>	0,62	1,22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0,25	11,17
ZrO <sub>2</sub>	0,08	---
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0,37	4,82

\* содержит оксид железа двухвалентного

Представлялось интересным выполнить комплекс исследований по пропитке высокопрочных стеклянных и базальтовых нитей эпоксидными связующими одинаковыми методами.

Специально для выполнения этой работы из высокомодульного высокопрочного стекла марки ВМП наработали стеклонить ВМПС 10-40 и ВМПС10-80 на воде (10-микронаж элементарного волокна, 40 или 80 - текс (масса 1000м нити в граммах)). Также из базальтового щебня месторождения «Красный партизан» (Украина) на малогабаритной опытно-промышленной установке АО «НПО Стеклопластик» выработали нить БН13-80 на воде (13 - микронаж элементарного волокна, 80- текс).

Для исследования образцы готовились в несколько сложений, при этом в случае высокопрочных нитей сложений исполняли в два раза больше, достигая равновесности образцов.

Была оценена исходная прочность необработанных высокопрочных стеклянных и базальтовых нитей. Тестируемые образцы готовили одинаковой линейной плотности - 320 текса [256].

Таблица 4.2. Прочность необработанных образцов высокопрочных стеклянных базальтовых нитей [256].

Образец	Разрывная нагрузка, Н	
	нить ВМПС 10-40 x8	нить БН 13-80 x4
1	171,5	107,8
2	156,8	107,8
3	161,7	106,8
4	161,7	106,8
5	159,7	107,8
Средние значения	162,3	107,4

По полученным данным прочность необработанных тестируемых нитей из стекла ВМП значительно выше, чем у базальтовых нитей.

Известно, что волокнистые материалы из стекла ВМП хорошо пропитываются эпоксидными связующими [243].

Были выполнены исследования пропитываемости нитей ВМПС и базальтовых нитей эпоксидными связующими на основе отечественной эпоксидной смолы ЭД-20 с отвердителями триэтаноламинтитанат (ТЭАТ-1), изометилтетрагидрофталевоый ангидрид (i-МТГФА) и модифицированный изометилтетрагидрофталевоый ангидрид (ХТ-152), полиэтиленполиамин (ПЭПА).

Оценку процесса пропитки образцов волокон проводили по методике определения пропитываемости волокнистых материалов полимерными связующими по высоте капиллярного поднятия [238]. Критерием оценки пропитки является величина  $h$  – высота подъема связующего в результате смачивания и действия капиллярных сил.

Составы эпоксидных связующих отличаются высокой вязкостью. Для оценки пропитки в связующие добавляли разбавитель – ацетон до достижения технологической вязкости 16 – 17 с (по вискозиметру ВЗ-4 ГОСТ 9070-75). Составы связующих представлены в таблице 4.3.

Образцы нитей, использованные для исследования пропитки, имели одинаковую линейную плотность – 80 текс. Нити из стекла ВМП тестировались в два сложения ВМПС 10-40x2, а базальтовые непосредственно в виде комплексной нити.

Таблица 4.3. Составы экспериментальных связующих

Состав связующего, г	ЭД-20	100	100	100	100
	Отвердитель:				
	• ХТ-152	75	-	-	-
	• i-МТГФА	-	70	-	-
	• ТЭАТ-1	-	-	12,5	-
	• ПЭПА	-	-	-	20
	Ацетон	41	30	31,5	40
Температура отверждения, °С		90	100, 120, 150	120, 140	60
Время отверждения, ч		2	1, 3, 7	1, 1	1

Пропитка эпоксидными связующими необработанных высокопрочных стеклянных и базальтовых нитей измерялась за определенные промежутки времени. Для наибольшей достоверности результатов выполнили параллельные тестирования и после пропитывания образцы отверждали по режимам, представленным в таблице 4.3.

Изучили пропитку эпоксидными связующими на основе ЭД-20 с отвердителями ТЭАТ-1, ХТ-152 и ПЭПА, образцов необработанных высокопрочных нитей ВМПС 10-40x2 (рисунок 4.1).

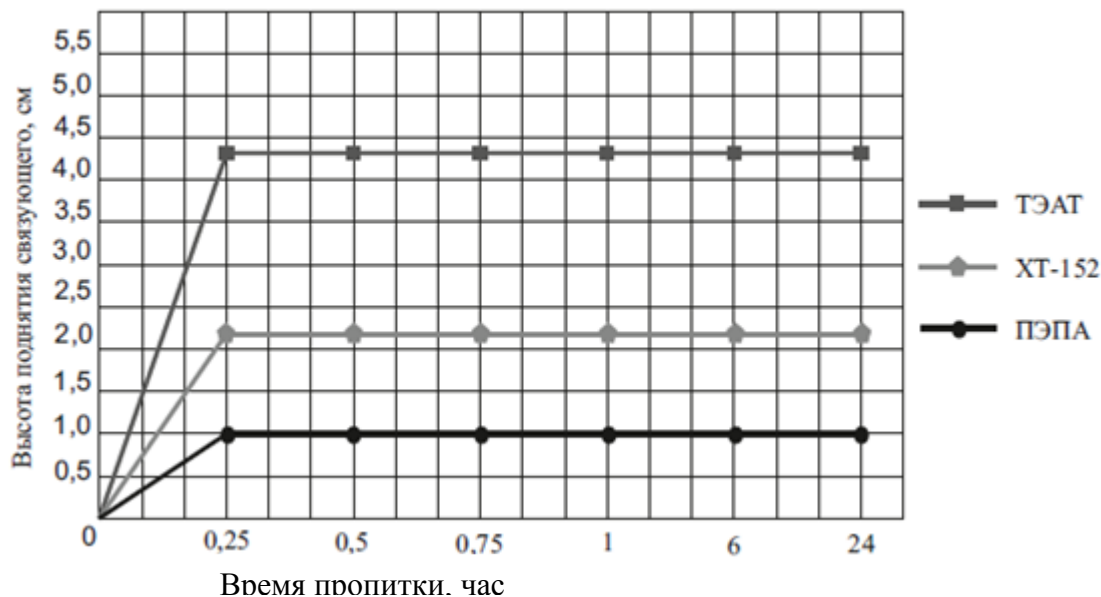


Рисунок 4.1. Результаты исследования пропитки необработанных высокопрочных стеклонитей эпоксидными связующими с разными отвердителями

Установлено, что необработанные ВМПС нити быстро и эффективно пропитываются эпоксидными связующими с указанными отвердителями - за первые 15 минут эксперимента достигается максимальная высота подъема связующего, полное насыщение системы.



Максимальный уровень пропитки наблюдался для системы с отвердителем ТЭАТ-1, максимальная высота подъема связующего - 4,3 см. Минимальный уровень пропитки наблюдался для системы с отвердителем ПЭПА, максимальная высота подъема связующего - 1,0 см.

Были проведены аналогичные исследования пропитываемости эпоксидными связующими на основе ЭД-20 с отвердителями ТЭАТ-1, ХТ-152 и ПЭПА образцов необработанных базальтовых нитей БН 13-80.

Экспериментально установлено, что максимальный уровень пропитки наблюдается в системе с отвердителем ТЭАТ-1, максимальная высота подъема связующего - 4,0 см. Минимальный с ПЭПА, максимальная высота подъема связующего - 2,0 см.

Тестирование базальтовых нитей показало, что в системах необработанная базальтовая нить – экспериментальное эпоксидное связующее с отвердителями ТЭАТ-1, ХТ-152 и ПЭПА - насыщение системы происходит за первые 15 минут эксперимента. Начальная скорость пропитки высокая.

Следует отметить, что характер пропитки высокопрочных и базальтовых нитей идентичен, при этом эффективность пропитки (высота поднятия связующего) у базальтовых волокон выше.

Несколько отличается пропитка тестируемых нитей эпоксидным связующим с ангидридным отвердителем - i-МТГФА. Начальная скорость пропитки как высокопрочных так и базальтовых нитей ниже. Установлено, что максимальная высота поднятия связующего достигается в течение первых 60 минут эксперимента.

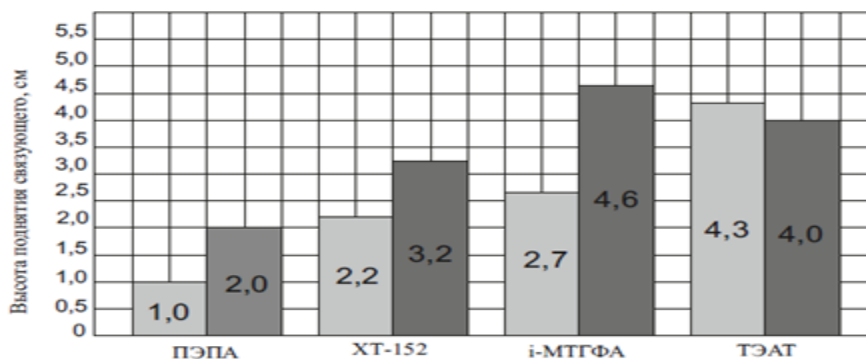


Рисунок 4.2. Максимальная подъема экспериментальных связующих при пропитке необработанных высокопрочных стеклянных и базальтовых нитей

Проведенные исследования показали, что эпоксидные связующие с отвердителями ТЭАТ-1, ХТ-152 и i-МТГФА, быстро смачивают и эффективно пропитывают поверхность высокопрочных стеклянных и базальтовых нитей.

Необходимо отметить, что необработанные базальтовые нити при использовании аминного отвердителя ПЭПА и ангидридных отвердителей ХТ-152 и i-МТГФА пропитываются лучше, чем высокопрочные стеклянные нити.

Установлено, что пропитка базальтовых нитей наиболее эффективна в случае использования ангидридного отвердителя i-МТГФА.

Связующее с отвердителем ТЭАТ-1 одинаково и очень эффективно пропитывает как высокопрочные стеклянные так и базальтовые нити (максимальная высота подъема связующего в случае ВМПС – 4,3 см, а в БН – 4,0 см).

Необработанные нити отличаются низкой компактностью, пушатся, электризуются, подвержены локальным обрывам филаментных нитей и воздействию окружающей среды. Перечисленные недостатки делают тестирования очень трудоемкими.

При промышленном производстве всех минеральных непрерывных волокон используются замасливатели (sizes). Замасливатель наносится на филаменты из стекла во время вытягивания (sizing) и укрывает поверхность свежеработанных волокон. Обработка поверхности обеспечивает волокну залечивание дефектов, способность наматываться непрерывной пряжей в упаковку, адгезию и химическую связь между стекловолокном и органической матрицей композиционного материала [248,282].

Замасливатель представляет собой многокомпонентную водную композицию, содержащую специальные химические продукты - пленкообразователь, кремнийорганические аппреты, смазки и т. д. Пленкообразователь составляет основную часть «сухих веществ» замасливателя [249].

Обработка поверхности нитей эмульсиями пленкообразователей делает их компактными, эластичными и защищает от внешнего воздействия [178,224].

В данной работе в качестве эффективных пленкообразователей были выбраны водные дисперсии эпоксидно-диановых смол:

- ЭДСВ-95 ТУ 6-48-131-95 производство АО «НПО Стеклопластик»;
- Neoxil 965 фирма DSM Италия [183,258].

Для оценки влияния поверхностной обработки нитей выбранными пленкообразователями на их прочность определяли разрывную нагрузку по ГОСТ 6943.10-79.

Образцы нитей изготавливались в несколько сложений: ВМПС10-40x8, а БН 13-80x4, и имели одинаковую линейную плотность – 320 Текс.

Таблица 4.4. Прочность высокопрочных стеклянных и базальтовых нитей обработанных эмульсиями пленкообразователей [259]

	Разрывная нагрузка, Н	
	ВМПС 10-40 x8	БН 13-80 x4
Без обработки	162,7	107,8
ЭДСВ-95	188,2	129,4
Neoxil 965	197,0	140,1

Установлено, что обработка нитей эмульсиями эпоксидных пленкообразователей привела к росту их прочности. Прочность тестируемых нитей была оценена выше при использовании в качестве пленкообразующего Neoxil 965 (таблица 4.4).

Были проведены исследования по оценке пропитываемости эпоксидными связующими с отвердителями ТЭАТ-1 и i-МТГФА высокопрочных стеклянных и базальтовых нитей, обработанных эмульсиями выбранных пленкообразователей.

Установлено, что наличие на поверхности нитей «высохшего» пленкообразователя незначительно мешает пропитываемости высокопрочных стеклянных и базальтовых нитей связующим с отвердителем ТЭАТ-1.

В случае пропитки обработанных пленкообразователями нитей ВМПС и БН связующим с отвердителем i-МТГФА наблюдалось увеличение максимального уровня поднятия связующего в сравнении с необработанными волокнами. Следует отметить, что эмульсия ЭДСВ-95 наиболее способствует пропитываемости эпоксидангидридным связующим на основе смолы ЭД-20 [260].

Правильно подобранной обработкой поверхности волокон может достигаться важнейшая задача – повышение прочностных свойств композитов. Важно было оценить влияние поверхностной обработки высокопрочных стеклонитей и базальтовых нитей на прочность микропластиков на их основе.

Учитывая тот факт, что при пропитке связующим с ТЭАТ-1 как высокопрочных стеклонитей, так и базальтовых нитей были отмечены высокие и близкие значения максимальной высоты поднятия связующего, оно было использовано для изготовления и оценки прочности микропластиков.

Таблица 4.5. Прочность высокопрочных стеклонитей и микростеклопластиков [260].

	Разрывная нагрузка, Н	
	Микростеклопластик ВМПС 10-40x8 - ЭД-20 + ТЭАТ-1	Микробазальтопластик БН 13-80x4 - ЭД-20 + ТЭАТ-1
Без обработки	316,5	216,6
ЭДСВ-95	350,8	249,9
Neoxil 965	358,7	220,5

На основании экспериментальных данных можно утверждать, что обработка высокопрочных стеклянных нитей эмульсиями пленкообразователей торговых марок ЭДСВ-95 и Neoxil 965 приводит к значительному росту прочности микростеклопластиков (таблица 4.5).

Для обработки базальтовых нитей наиболее эффективной в качестве пленкообразователя является водная эпоксидная эмульсия ЭДСВ-95. Обработка базальтовых нитей эмульсией ЭДСВ-95 приводит к существенному росту прочности микробазальтопластиков (таблица 4.5). На основании анализа экспериментальных данных разрывной нагрузки микропластиков на основе эпоксидного

связующего с отвердителем ТЭАТ-1, определено, что микростеклопластики прочнее микробазальтопластиков на 40-60% [261].

Выполненный комплекс исследований по сопоставительному тестированию пропитки эпоксидными связующими высокопрочных стеклянных и базальтовых волокон с необработанной поверхностью и обработанных модельными композициями пленкообразователей, позволяет сделать выводы:

Установлено, что необработанные высокопрочные стеклянные и базальтовые нити быстро и эффективно пропитываются эпоксидными связующими на основе ЭД-20 с отвердителями ХТ-152 и ТЭАТ-1. Максимальный уровень пропитки наблюдался для системы с отвердителем ТЭАТ-1. Начальная скорость пропитки как высокопрочных так и базальтовых нитей ниже в случае использования в качестве отвердителя i-МТГФА.

Необработанные базальтовые нити при использовании аминного отвердителя ПЭПА и ангидридных отвердителей ХТ-152 и i-МТГФА пропитываются лучше, чем высокопрочные стеклянные нити. Пропитка базальтовых нитей наиболее эффективна в случае использования ангидридного отвердителя i-МТГФА.

Подтверждены данные других исследований о том, что прочность нитей из стекла ВМП выше, чем идентичных базальтовых волокон [231]. Установлено, что обработка поверхности высокопрочных стеклянных и базальтовых нитей эмульсиями эпоксидных смол приводит к росту прочности как обработанных нитей, так и микропластиков на их основе.

#### **4.2 Анализ сырьевого рынка поверхностно-активных веществ и смачивателей Российских производителей для обработки поверхности волокон из стекла ВМП и базальта**

Промышленно-используемые замасливатели в выработке непрерывного стеклянного и базальтового волокна содержат пленкообразующие, клеящие, текстильно-вспомогательные вещества и аппреты [198-203,223].

В промышленном производстве высокопрочного стекловолокна типа ВМП и базальтового волокна используется замасливатель 4с.

Замасливатель 4с является на сегодняшний день перспективным и обеспечивает наивысшие прочностные свойства эпоксидных стеклопластиков [250].

При внедрении высокоскоростного оборудования для изготовления стеклопластиков на основе эпоксидного связующего имеется пожелание улучшить пропитку армирующих волокон и начальную скорость пропитки – смачиваемость [232].

Методологически необходимо в лабораторных условиях выполнять исследования путем изучения пропитки опытных нитей, обработанных экспериментальными

композициями на основе промышленно используемого замасливателя с добавлением смачивателей различной химической природы.

При выполнении экспериментов по главе 4 были изучены опытные образцы нитей из стекла ВМПС10-80 и базальтовых БН13-80 нитей, одновременно обработанные одними и теми же видами химических композиций и испытанные в одинаковых условиях. Для исследований специально выработали без замасливателя (на воде) нити из стекла ВМП и из базальтового щебня.

Важно использовать в промышленности ответственных конструкционных ПКМ и, соответственно, исследовать смачиватели российских производителей, которые в соответствии с рекомендациями разработчиков этих химических структур потенциально способны повысить пропитываемость волокнистого материала высоковязкими эпоксидными связующими [255].

Изученные в системе - замасливатель 4с + смачиватель - торговые марки перспективных с точки зрения пропитки волокнистых материалов представлены в Таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Торговые марки тестируемых смачивателей

Наименование, торговая марка	Химическое описание	Производитель
Оксиэтилированный нонилфенол НЕОНОЛ АФ 9-12 ТУ 2483-077-05766801-98	Оксиэтилированный моноалкилфенол на основе тримеров пропилена (изононила) Усредненное число молей окиси этилена, присоединенное к молю алкилфенола, - 12	ОАО «Нижекамск-нефтехим»
Оксиэтилированный онилфенол НЕОНОЛ АФ 9-10 ТУ 2483-077-05766801-98	Оксиэтилированный моноалкилфенол на основе тримеров пропилена (изононила) Усредненное число молей окиси этилена, присоединенное к молю алкилфенола, - 10	ОАО «Нижекамск-нефтехим»
Оксиэтилированный онилфенол НЕОНОЛ АФ 9-6 ТУ 2483-077-	Оксиэтилированный моноалкилфенол на основе тримеров пропилена (изононила) Усредненное число молей окиси	ОАО «Нижекамск-нефтехим»

05766801-98	этилена, присоединенное к молю алкилфенола, - 6	
Синтанол БВ ТУ 6-36-5744684-85-90	Композиция неионогенных оксиэтилированных продуктов, не содержащих алкилфенолэтоксилаты	ОАО «Ивхимпром»
Сульфосид 61 ТУ 2484-143-05744685-95	Композиция анионоактивного и неионогенного ПАВ с добавкой пеногасителя	ОАО «Ивхимпром»
Феноксол 9/10 БВ ТУ 2484-097-05744685-95	Композиция неионогенных оксиэтилированных продуктов	ОАО «Ивхимпром»
ФОСФОЛ 10Т ТУ 38.507-63-141-90	Этаноламинная соль алкиларилэтоксифосфорных и алкиларилэтоксиполифосфорных кислот	ОАО «Ивхимпром»
Эмульгатор ЭП ТЗ № 123-2008	Продукт на основе натриевых солей сульфата алкиларилполигликолевого эфира	ОАО «Ивхимпром»
Эколан ТУ 2484-377-05744685-2008	Композиция неионогенных и анионных ПАВ со специальными добавками	ОАО «Ивхимпром»
Алкамон ОС-3 ТУ-2484-163-05744685-2003	Композиция катионоактивного и неионогенного ПАВ	ОАО «Ивхимпром»
Велан ТУ 2484-189-05744685-2003	Анионоактивное ПАВ на основе этоксилированных спиртов	ОАО «Ивхимпром»
Ивол ТУ 2484-173-05744685-99	Композиция ПАВ на основе анионоактивных и неионогенных препаратов	ОАО «Ивхимпром»

Изначально необходимо было определиться с эффективностью использования рекомендованных разработчиками к тестированию торговых марок смачивателей для обработки нитей из стекла ВМП и базальта в чистом виде (без обработки поверхности) с целью улучшения пропитки эпоксидным связующим [250-253].

Составы замасливателей для обработки стеклянных и базальтовых волокон представляют собой водные композиции. В связи с этим смачиватели тестировали в виде низкоконцентрированных водных растворов.

Данные по растворимости тестируемых смачивателей в воде и стабильности их водных композиций при хранении представлены в Таблице 4.7.

Таблица 4.7 - Растворимость тестируемых смачивателей в воде

Торговая марка	Растворимость в воде	Стабильность при хранении, день				
		1	2	3	4	5
Неонол АФ 9-12	Растворяется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
Неонол АФ 9-10	Растворяется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
Неонол АФ 9-6	Самодиспергируется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
Синтанол БВ	Растворяется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
Сульфосид 61	Растворяется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
Феноксол 9/1 БВ	Растворяется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
Фосфол 10Т	Растворяется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
Эмульгатор ЭП	Растворяется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
Эколан	Растворяется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
Алкамон ОС-3	Растворяется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
Велан	Растворяется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
Ивол	Растворяется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб

Практически все тестируемые торговые марки смачивателей растворяются в дистиллированной воде при комнатной температуре. Неонол АФ 9-6 – самодиспергируется в воде с образованием слабоопалесцирующей белесой жидкости.

Образцы нитей из стекла ВМП и базальтовых нитей обрабатывали 1%-ыми водными составами смачивателей, выдерживали при комнатной температуре в течение суток. Затем проводили их термическую обработку при  $108 \pm 3^\circ\text{C}$  в течение 10 минут.

Выполнено исследование по оценке эффективности пропитки ЭАС связующим нанесенных на поверхность опытных высокопрочных стеклянных и базальтовых нитей тестируемых смачивателей.

Свежеприготовленное связующее заливалось в стеклопластиковую ванночку размерами: длина – 500 мм, ширина – 50 мм, глубина – 32 мм.

Тестируемые нити из стекла ВМП и базальта, обработанные 1%-ыми водными составами смачивателями опускали в ванночку со связующим с полным погружением в связующее на глубину 15 мм – 20 мм.

Механизм процесса пропитки заключается в проникновении пропитывающего состава вглубь структуры волокон в основном под действием капиллярных сил.

Первоначально тестирование выполнялось в полном соответствии с методикой [238]. Выяснилось, что замеры высоты поднятия связующего без доставания нитей из ванночки при одновременном тестировании 15 – 20 опытных нитей является крайне трудоемким. Замер высоты пропитки требует тщательности. На первых трех-четырех из 15 – 20 нитей в ванночке действительно происходит замер после 15-17 минут от начала эксперимента. Анализ последующих нитей - после 18 и более минут эксперимента. Это приводит к существенной погрешности измерений.

Усложняет анализ тот факт, что определить высоту подъема связующего на «мокрых» базальтовых нитях крайне сложно.

При выполнении данной работы методика была существенно изменена с целью получения максимально достоверных результатов.

Впервые было предложено через фиксированный промежуток времени пропитки полностью доставать планку с одновременно тестируемыми нитями и осуществлять отверждение связующего.

После каждого временного промежутка тестирования образцы нитей на планке полностью доставали из связующего и подвергали термообработке при температуре 160°C в течение 1 часа.

В процессе термообработки связующее отверждается, что позволяет точно и достоверно замерять высоту подъема ЭАС на тестируемых нитях.

Для наибольшей достоверности результатов выполняли параллельные тестирования.

Результаты пропитки эпоксиангидридным связующим стеклонитей ВМПС10-80, обработанных 1%-ыми растворами смачивателей, представлены в таблице 4.8.



Таблица 4.8 - Пропитка ЭАС стеклонитей ВМПС10-80, обработанных 1% - ыми водными растворами тестируемых смачивателей

Образец	Высота подъема связующего, h, см, в течение, мин								
	15	30	45	60	120	180	240	300	360
Без обработки	3,5	5,0	5,0	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Неонол АФ 9-6	6,0	6,1	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
Неонол АФ 9-10	4,8	5,2	6,0	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Неонол АФ 9-12	5,2	5,6	6,3	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Синтанол БВ	4,2	5,7	6,2	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Сульфосид 61	4,5	5,7	6,0	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3
Феноксол 9/10 БВ	4,5	5,2	6,0	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Фосфол 10Т	4,3	5,2	7,0	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Эмульгатор ЭП	4,7	5,0	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
Эколан	5,2	5,7	5,7	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Алкамон ОС-3	5,0	5,2	6,2	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3
Велан	6,0	6,2	7,6	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Ивол	4,5	4,5	5,5	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0

Установлено, что все тестируемые смачиватели эффективны для пропитки эпоксиангидридным связующим нитей из высокопрочного стекла торговой марки ВМП.

Первые 15 минут эксперимента характеризуют начальную скорость пропитки. Во всех случаях зафиксирован высокий скачок подъема связующего на нитях. Затем процесс последовательно-поступательного подъема ЭАС по тестируемым нитям идет относительно медленнее. Тенденция пропитки для всех тестируемых в работе нитей по времени одинакова: скачкообразный подъем высоты связующего - постепенный подъем уровня связующего – максимальный уровень подъема связующего при полном насыщении системы (Рисунок 4.3.).

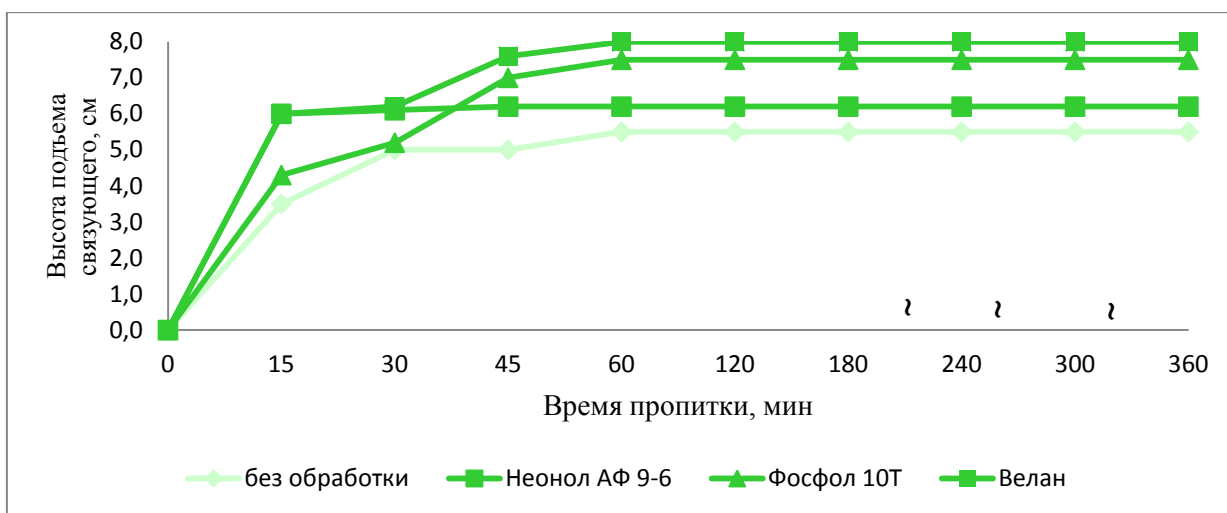


Рисунок 4.3. - Результаты исследования пропитки ЭАС стеклонитей ВМПС10-80, обработанных 1% - ыми водными растворами смачивателей

Высокую начальную скорость пропитки ЭАС нитей из стекла ВМП (15 минут эксперимента) обеспечивают смачиватели торговых марок Велан, представляющий собой анионное поверхностно-активное вещество на основе этоксилированных спиртов; Эколан, представляющий собой композицию неионогенных и анионных ПАВ со специальными добавками; Алкамон ОС-3, представляющий собой композицию катионактивного ПАВ, смесь бензолсульфонатов метилдиэтиламинотетильных производных диэтиленгликолевых эфиров высших жирных спиртов, а также оксиэтилированные нонилфенолы Неонол АФ 9-6 и Неонол АФ 9-12 (Рисунок 4.4.).

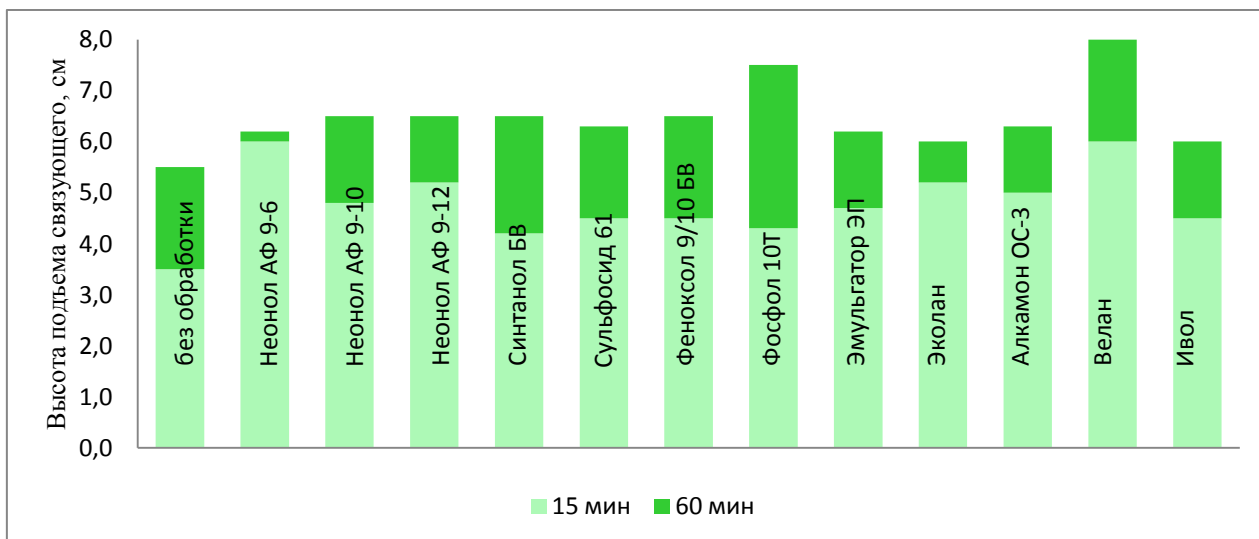


Рисунок 4.4. - Результаты исследования пропитки ЭАС нитей ВМПС10-80, обработанных 1%-ыми водными растворами смачивателей ( $t = 21,0^{\circ}\text{C}$ )

После первых 15 минут эксперимента связующее продолжает подниматься по нитям, а скорость подъема связующего снижается.

Наиболее важной является высота максимального уровня подъема связующего. Этот показатель характеризует уровень полного насыщения системы пропитки ВМПС10-80-ЭАС.

Полное насыщение системы зафиксировано по всему эксперименту через 60 минут от момента погружения нити в связующее. (Рисунок 4.3.)

Максимальную пропитку ЭАС за 60 минут эксперимента (до полного насыщения системы) при тестировании нитей ВМПС10-80 проявили смачиватели торговых марок Велан (8,0 см) и Фосфол 10Т (7,5 см), представляющий собой анионоактивное ПАВ и смесь триэтаноламиновых солей этокси фосфорных кислот (Рисунок 4.4.).

Эффективная пропитка - уровень пропитки до полного насыщения системы ВМПС10-80-ЭАС (6,2-6,5 см) – выявлена при тестировании оксиэтилированных нонилфенолов торговых марок Неонол АФ 9-6, Неонол АФ 9-10, Неонол АФ 9-12 и торговых марок производителя ОАО «Ивхимпром»: Синтанол БВ, представляющий собой смесь неионогенных оксиэтилированных продуктов, Сульфосид 61 - композиция анионоактивного и неионогенного ПАВ, Феноксол 9/10 - композиция неионогенных оксиэтилированных продуктов, Алкамон ОС-3, Эмульгатор ЭП - продукт на основе натриевых солей сульфата алкиларилполигликолевого эфира. Начальная скорость пропитки и максимальная высота подъема при полном насыщении системы ВМПС10-80-ЭАС, в случае обработки нитей 1%-ыми водными составами тестируемых смачивателей, выше в сравнении с нитями без обработки. Таким образом, тестируемые смачиватели эффективны для пропитки эпоксиангидридным связующим нитей из высокопрочного стекла торговой марки ВМП.

В параллельно проведенном эксперименте аналогичным образом была протестирована пропитка эпоксиангидридным связующим базальтовых нитей БН13-80, обработанных 1%-ыми водными растворами тех же тестируемых смачивателей (Таблица 4.9.).

Таблица 4.9. Результаты исследования пропитки ЭАС базальтовых нитей БН13-80, обработанных 1% - ными водными растворами смачивателей

Образец	Высота подъема связующего, h, см, в течение, мин								
	15	30	45	60	120	180	240	300	360
Без обработки	3,8	4,6	5,3	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
Неонол АФ 9-6	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2
Неонол АФ 9-10	5,0	5,0	6,0	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6	6,6
Неонол АФ 9-12	4,8	5,5	6,0	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5

Синтанол БВ	5,0	5,4	6,0	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Сульфосид 61	4,5	4,7	5,3	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
Феноксол 9/10 БВ	5,5	5,7	6,5	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Фосфол 10Т	5,3	5,3	6,3	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
Эмульгатор ЭП	3,7	4,6	6,6	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3
Эколан	4,5	5,0	6,5	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8
Алкамон ОС-3	4,0	4,5	4,6	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Велан	6,0	6,0	8,2	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7
Ивол	4,5	4,6	5,5	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0

За первые 15 минут эксперимента зафиксирован высокий скачок подъема связующего на нитях. Затем процесс последовательно-поступательного подъема ЭАС по тестируемым базальтовым нитям идет относительно медленнее. Характер пропитки для всех тестируемых в работе базальтовых нитей идентичен характеру пропитки высокопрочных высокомодульных стеклянных нитей: скачкообразный подъем высоты связующего - постепенный подъем уровня связующего – максимальный уровень подъема связующего при полном насыщении системы (Рисунок 4.5.).

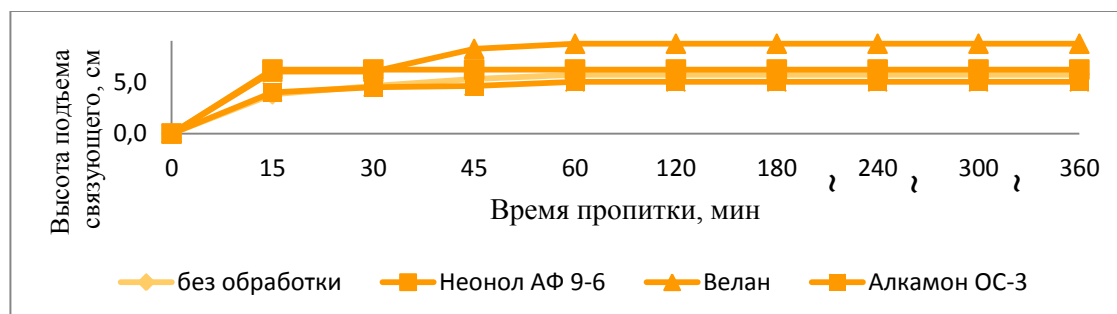


Рисунок 4.5. - Результаты исследования пропитки ЭАС базальтовых нитей БН13-80, обработанных 1% - ыми водными растворами смачивателей

Высокую начальную скорость пропитки ЭАС базальтовых нитей БН13-80 обеспечивают смачиватели торговых марок Неонол АФ 9-6, Велан, Феноксол 9/10 БВ, Фосфол 10Т, Синтанол БВ, и Неонол АФ 9-10. Смачиватели торговых марок Алкамон ОС-3 и Эмульгатор ЭП практически не меняют начальную скорость пропитки в сравнении с волокном без обработки. Высота подъема связующего 3,7 см - 4,0 см.

Полное насыщение системы зафиксировано по всему эксперименту за 60 минут от начала пропитки эпоксиангидридным связующим базальтовых волокон.

Максимальная высота подъема ЭАС до полного насыщения системы при тестировании базальтовых нитей БН13-80 зафиксирована в эксперименте при использовании Велан, Эмульгатор ЭП, Фосфол 10Т и Феноксол 9/10 БВ. Высота подъема

связующего 7,0 см - 8,7 см. Практически одинаковый (высота подъема связующего 6,4 см - 6,8 см) уровень пропитки ЭАС до полного насыщения системы при тестировании базальтовых нитей БН13-80 зафиксирован при использовании смачивателей торговых марок Эколан, Неонол АФ 9-10, Синтанол БВ, Неонол АФ 9-6, и Неонол АФ 9-12. При тестировании смачивателя торговой марки Ивол высота подъема ЭАС при пропитке базальтовых нитей БН13-80 составила 6,0 см при высоте подъема связующего на нитях без обработки – 5,7 см. Таким образом установлено, что смачиватель торговой марки Ивол практически не влияет на пропитку эпоксигидридным связующим базальтовых нитей. Аналогичные данные по пропитке ЭАС базальтовых нитей получены при тестировании смачивателя торговой марки Сульфосид 61. Смачиватель торговой марки Алкамон ОС-3 ухудшает пропитку эпоксигидридным связующим базальтовых нитей (Рисунок 4.6.).

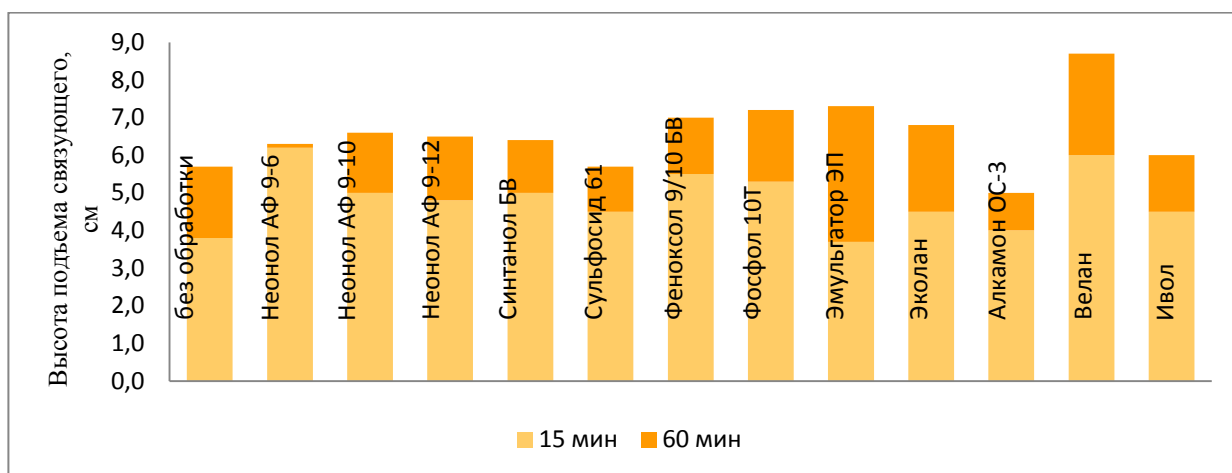


Рисунок 4.6. - Результаты исследования пропитки ЭАС базальтовых нитей БН13-80, обработанных 1%-ыми водными растворами смачивателей

Полученные данные по пропитке эпоксигидридным связующим высокопрочных стеклянных ВМПС10-80 и базальтовых БН13-80 нитей, обработанных 1%-ыми водными растворами тестируемых смачивателей, приведены в Таблице 4.10.

Таблица 4.10. - Результаты исследования пропитки ЭАС стеклянных ВМПС10-80 и базальтовых БН13-80 нитей, обработанных 1%-ыми водными растворами смачивателей ( $t = 21,0^{\circ}\text{C}$ ).

Тестируемый смачиватель	Высота подъема связующего, h, см,			
	в течение, мин			
	ВМПС10-80		БН13-80	
	15	60	15	60
Без обработки	3,5	5,5	3,8	5,7
Неонол АФ 9-6	6,0	6,2	6,2	6,2

Неонол АФ 9-10	4,8	6,5	5,0	6,6
Неонол АФ 9-12	5,2	6,5	4,8	6,5
Синтанол БВ	4,2	6,5	5,0	6,4
Сульфосид 61	4,5	6,3	4,5	5,7
Феноксол 9/10 БВ	4,5	6,5	5,5	7,0
Фосфол 10Т	4,3	7,5	5,3	7,2
Эмульгатор ЭП	4,7	6,2	3,7	7,3
Эколан	5,2	6,0	4,5	6,8
Алкамон ОС-3	5,0	6,3	4,0	5,0
Велан	6,0	8,0	6,0	8,7
Ивол	4,5	6,0	4,5	6,0

Высокая начальная скорость пропитки и максимальная высота подъема эпоксиангидридного связующего до полного насыщения системы при тестировании высокопрочных стеклянных ВМПС10-80 и базальтовых БН13-80 нитей зафиксирована при обработке волокон 1%-ым водным раствором смачивателя торговой марки Велан. Высота подъема связующего на высокопрочных стеклянных нитях составила 8,0 см, на базальтовых нитях - 8,7 см (Рисунок 4.7.). Препарат Велан представляет собой композицию анионоактивных ПАВ на основе сульфированных этоксилированных высших жирных спиртов общей формулы



где R - жирный алкил C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, m= 2 ÷ 6, M - солеобразующий катион, такой как щелочной металл, аммоний.

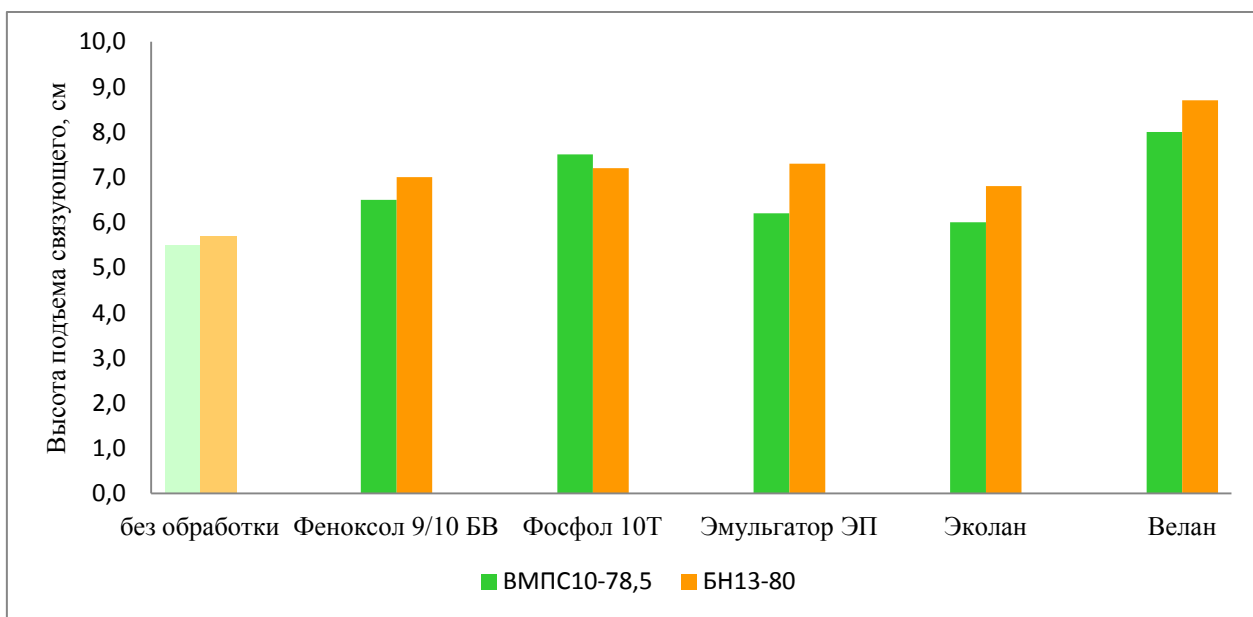


Рисунок 4.7. - Результаты исследования пропитки ЭАС стеклянных ВМПС10-80 и базальтовых БН13-80 нитей, обработанных 1%-ыми водными растворами смачивателей за 60 минут эксперимента

Высокую эффективность пропитки ЭАС как нитей ВМПС10-80 так и базальтовых нитей БН13-80 выявили также смачиватели торговой марки Фосфол 10Т, Эмульгатор ЭП, Феноксол 9/10 БВ и Эколан (Рисунок 4.7).

Вышеперечисленные торговые марки ОАО «Ивхимпром» эффективны в качестве смачивателей как для высокопрочных стеклянных, так и для базальтовых нитей.

Оксиэтилированные нонилфенолы торговых марок Неонол АФ 9-6, Неонол АФ 9-10 и Неонол АФ 9-12 обеспечивают для обоих типов тестируемых нитей высокую начальную скорость и эффективность полной пропитки. Наиболее эффективен оксиэтилированный нонилфенол со степенью оксиэтилирования 6. Пропитка происходит практически полностью за 15 минут эксперимента.

Одновременно сопоставительное тестирование показало, что пропитка эпоксиангидридным связующим высокопрочных стеклянных ВМПС10-80 и базальтовых БН13-80 нитей при использовании одного и того же смачивателя может различаться.

Установлено, что все тестируемые смачиватели эффективны для пропитки эпоксиангидридным связующим высокопрочных высокомодульных стеклянных нитей - существенно повышают начальную скорость пропитки, а также максимальную высоту подъема связующего до полного насыщения системы (Рис. 4.8).

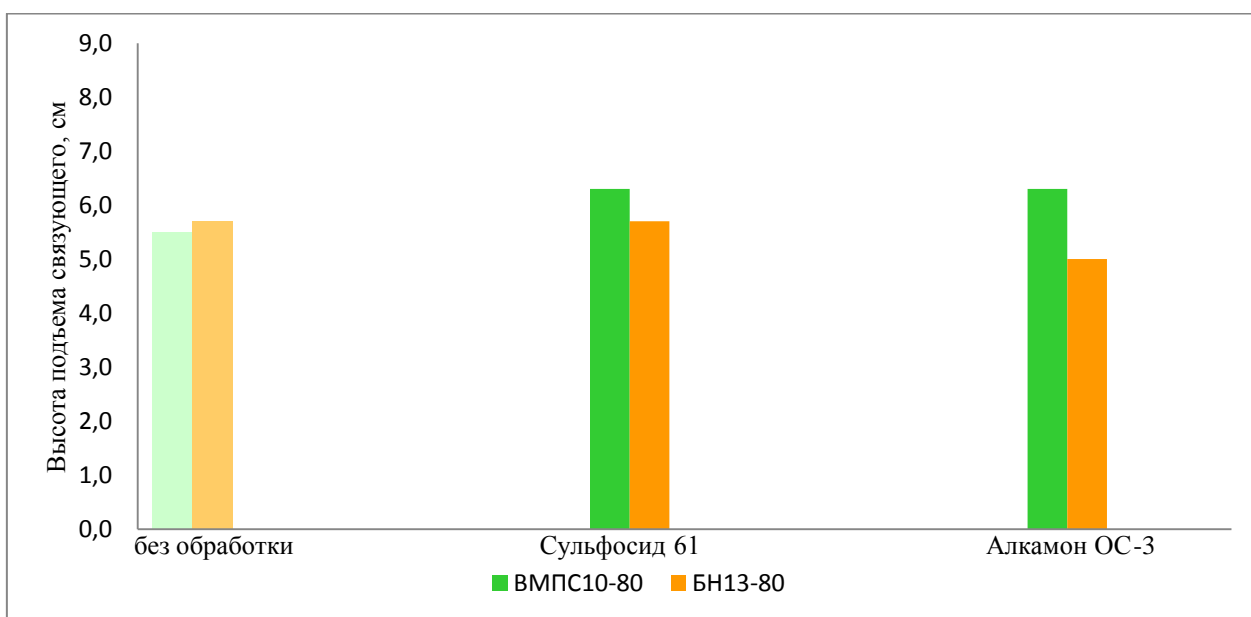
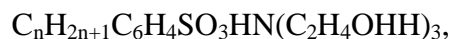


Рисунок 4.8. - Результаты исследования пропитки ЭАС стеклянных ВМПС10-80 и базальтовых БН13-80 нитей, обработанных 1%-ыми водными растворами смачивателей за 60 минут эксперимента

Установлено, что не все тестируемые смачиватели способствуют пропитке эпоксиангидридным связующим базальтовых нитей.

Практически не эффективно при пропитке базальтовых нитей БН13-80 эпоксиангидридным связующим нанесение на поверхность волокон продукта Сульфосид 61, основным компонентом которого является триэаноламиновая соль оксиэтилированного алкилбензосульфоната - [трис (2-гидроксиэтил)) аммоний алкилбензосульфонат общей формулой (рис 4.9)



где  $n = 10 \div 14$

Рис. 4.9. Химическая основа смачивателя Сульфосид 61 [50]

Достоверно зафиксировано, что пропитку ЭАС базальтовых нитей ухудшает нанесение на поверхность волокон продукта Алкамон ОС-3, представляющего собой алкилтриоксиэтилен - метилдиэтиламмоний бензолсульфоната общей формулой (Рисунок 4.10.)



где R - алкил  $C_nH_{2n+1}$ ,  $n = 12 \div 14$

Рис. 4.10. Химическая основа смачивателя Алкамон-3

Выполненное сопоставительное тестирование позволяет сделать вывод, что химическая обработка поверхности нитей (ХОП) из стекла ВМП и базальта одним и тем же смачивателем в одной и той же концентрации по-разному влияет на эффективность пропитки эпоксиангидридным связующим (Рисунки 4.9. , 4.10.).

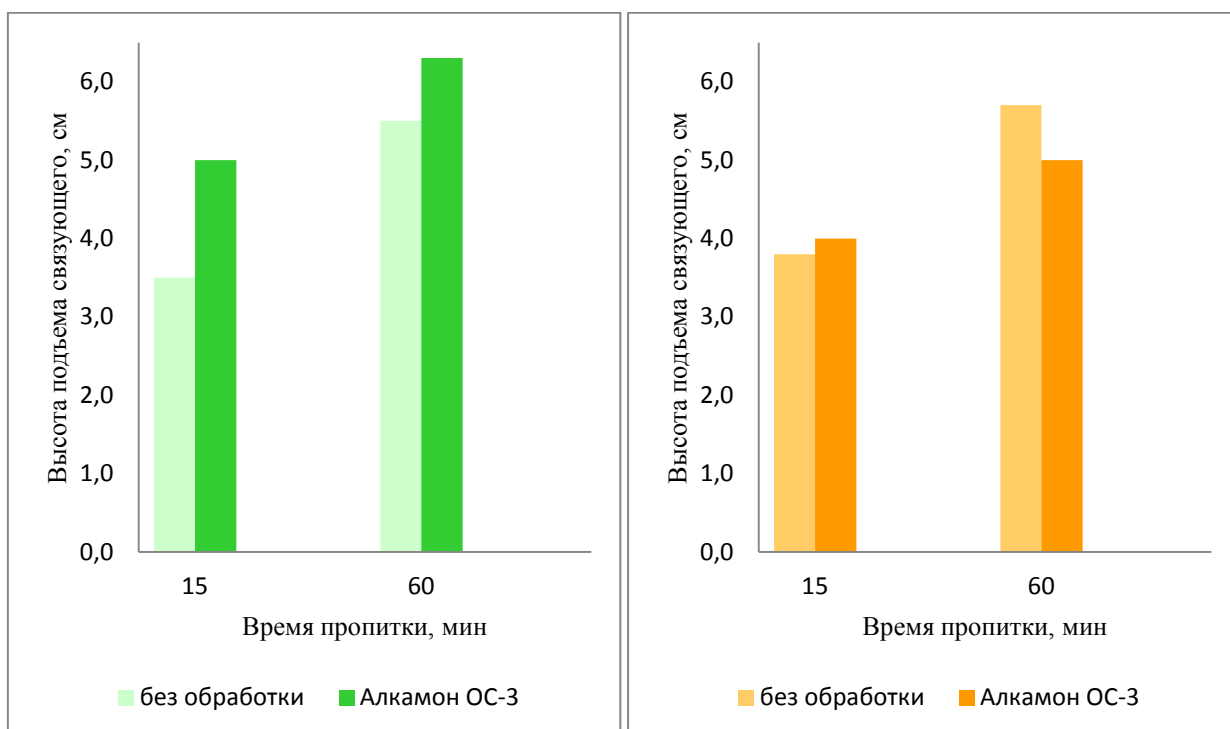




Рисунок 4.11. – Результаты исследования пропитки ЭАС нитей ВМПС10-80, обработанных 1%-ным раствором Алкамон ОС-3

Рисунок 4.12. – Результаты исследования пропитки ЭАС нитей БН13-80, обработанных 1%-ным раствором Алкамон ОС-3

Выполненное тестирование позволяет заключить, что смачиватели различного химического строения по-разному влияют на эффективность пропитки эпоксиангидридным связующим волокнистых материалов из стекла ВМП и базальта.

#### **4.3. Исследование влияния смачивателей как составляющего элемента замасливателя 4с на пропитку высокопрочных стеклянных волокон типа ВМП и армирующих волокон из базальта**

Перспективными для исследования в качестве добавки в рецептуру перспективного промышленного замасливателя 4с определились 12 из тестируемых торговых марок смачивателей, производимых российскими предприятиями.

Необходимо было установить совместимость выбранных смачивателей с замасливателем 4с, так как требуется однородность композиции и ее стабильность при хранении в течение не менее 3 суток.

Приготовили концентрат замасливателя 4с. Технология приготовления соответствует регламенту № 24, разработанному в АО «НПО Стеклопластик» в 2010 г.

Таблица 4.11. - Стабильность составов композиций на основе замасливателя 4с с добавлением смачивателей

Опытная замасливающая композиция ХОП	Стабильность при хранении, день				
	1	2	3	4	5
4с + Неонол АФ 9-12 (1,0%)	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
4с + Неонол АФ 9-10 (1,0%)	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
4с + Неонол АФ 9-6 (1,0%)	Стаб	Стаб	Осад	-	-
4с + Синтанол БВ (0,2%)	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
4с + Сульфосид 61 (0,2%)	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
4с + Феноксол 9/10 БВ (0,2%)	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
4с + Фосфол 10 Т (1,0%)	Стаб	Осад	-	-	-
4с + Эмульгатор ЭП (1,0%)	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
4с + Эколан (0,5%)	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
4с + Алкамон ОС-3 (0,5%)	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
4с + Велан (1,0%)	Осад	-	-	-	-

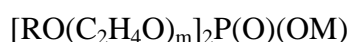
4с + ИВОЛ (1,0%)	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
------------------	------	------	------	------	------

Большинство тестируемых смачивателей в сочетании с замасливателем 4с обеспечивают совмещение и сохраняют стабильность водной композиции при хранении в течение 3 дней.

Смачиватель торговой марки Велан, представляющий собой анионное поверхностно-активное вещество на основе этоксилированных спиртов, проявил максимальную эффективность по пропитке эпоксиангидридным связующим высокопрочных стеклянных ВМПС10-80 и непрерывных базальтовых БН13-80 нитей, обработанных 1%-ым водным раствором этой торговой марки в ходе эксперимента, обсужденного в разделе 4.2.

При совмещении смачивателя Велан с замасливающей композицией 4с получен отрицательный результат (Таблица 4.11.). Поэтому, дальнейшее тестирование данного продукта было невозможно.

Смачиватель торговой марки Фосфол 10Т, представляющий собой диалкиларилполиэтиленгликолевый эфир фосфорной кислоты, общей формулы (рис. 4.13.)



где R – алкил C<sub>9</sub> фенил M=HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>, m=10;

Рис.4.13. Химическая основа смачивателя фосфол 10Т

в виде 1,0%-го водного раствора совместился с основой замасливателя 4с. На вторые сутки зафиксировано выпадение осадка. Это является недопустимым в технологии использования замасливателей при выработке непрерывных стеклянных и базальтовых волокон. Дальнейшее тестирование этой торговой марки нецелесообразно.

Смачиватель Неонол АФ 9-6 улучшает пропитку эпоксиангидридным связующим стеклянных ВМПС10-80 и базальтовых БН13-80 нитей. К сожалению, при совмещении основы замасливателя № 4с с Неонолом АФ 9-6 композиция стабильна только в течение двух суток. На третьи сутки зафиксировано выпадение осадка.

В связи с этим, смачиватели торговых марок Велан, Фосфол 10Т и Неонол АФ 9-6 были исключены из дальнейшего тестирования эффективности пропитки эпоксиангидридным связующим нитей из высокомодульного высокопрочного стекла марки ВМП и базальта, обработанных опытными замасливающими композициями 4с + смачиватель.

В дальнейшем тестировании участвовали девять торговых марок смачивателей российских производителей, обеспечивающих совместимость с замасливателем 4с и стабильность при хранении более трех суток.

Образцы нитей ВМПС10-80 и БН13-80, выработанных на воде, обработали стабильными опытными замасливающими композициями 4с + смачиватель. Нити выдерживали при комнатной температуре в течение суток. Затем проводили их термическую обработку при температуре  $108 \pm 3^\circ\text{C}$  в течение 10 минут.

Таким образом, были получены опытные образцы нитей из стекла ВМП и базальта, одновременно обработанные опытными замасливающими композициями 4с + смачиватель.

Затем тестировали эффективность пропитки эпоксиангидридным связующим опытных ВМПС10-80 и БН13-80 нитей, обработанных замасливающими композициями 4с + смачиватель.

Стеклонити тестировали в соответствии с [238], примененной в разделе 3, с качественной новизной, включающей отверждение связующего после определенного интервала пропитки.

Для оценки пропитки каждой партии тестируемых нитей в работе изготавливалась свежая партия эпоксиангидридного связующего.

Тестируемые нити из стекла ВМП и базальта, обработанные опытными замасливающими композициями 4с + смачиватель опускали в ванночку с ЭАС с полным погружением в связующее на глубину 15 мм – 20 мм. Высоту подъема связующего по нити в результате их смачивания под действием капиллярных сил замеряли через определенные промежутки времени (минуты): 15; 30; 45; 60 и т.д. до полного насыщения системы.

После каждого временного промежутка тестирования образцы нитей на планке полностью доставали из связующего и подвергали термообработке при температуре  $160^\circ\text{C}$  в течение 1 часа.

В процессе термообработки связующее отверждается, что позволяет точно и достоверно замерять высоту подъема ЭАС на тестируемых нитях.

Для наибольшей достоверности результатов выполняли параллельные тестирования.

В эксперименте по пропитке эпоксиангидридным связующим высокопрочных стеклянных и непрерывных базальтовых нитей, обработанных опытными замасливающими композициями 4с + смачиватель, зафиксирован высокий скачок подъема связующего на нитях за первые 15 минут. Затем процесс последовательно-поступательного подъема ЭАС по тестируемым нитям идет относительно медленнее. Тенденция пропитки для высокопрочных стеклянных и базальтовых нитей по времени одинакова: скачкообразный подъем высоты связующего - постепенный подъем уровня связующего – максимальный уровень подъема связующего при полном насыщении системы.

Полное насыщение системы ЭАС для высокопрочных стеклянных и непрерывных базальтовых нитей, обработанных опытными замасливающими композициями 4с + смачиватель, зафиксировано через 60 минут от момента погружения нити в связующее.

Высокую начальную скорость пропитки ЭАС нитей из стекла ВМП за 15 минут эксперимента обеспечивают опытные замасливающие композиции 4с + Синтанол БВ (0,2%), 4с + Алкамон ОС-3 (0,5%) и 4с + Феноксол 9/10 БВ (0,2%). Увеличивает начальную скорость пропитки эпоксигидридным связующим нитей ВМПС10-80 добавление в состав замасливающей композиции 4с смачивателей торговых марок Сульфосид 61 (0,2%), Эмульгатор ЭП (1,0%) и Неонол АФ 9-12 (1,0%) и Неонол АФ 9-10 (1,0%). Высота подъема связующего ЭАС по нитям из высокопрочного стекла ВМП с опытными замасливающими композициями 4с + Ивол (1,0%) и 4с + Эколан (0,5%) за первые 15 минут эксперимента составила соответственно 3,5 см и 3,1 см, что существенно ниже высоты подъема связующего по нитям, обработанным промышленным замасливателем 4с.

Добавление смачивателей Ивол (1,0%) и Эколан (0,5%) замедляет начальную скорость пропитки ЭАС нитей из стекла ВМП. Максимально эффективную пропитку ЭАС нитей ВМПС10-80 за 60 минут эксперимента при полном насыщении системы обеспечила опытная замасливающая композиция 4с + Синтанол БВ (0,2%). Высота подъема связующего составила 8,2 см. Это максимальный результат по эксперименту.

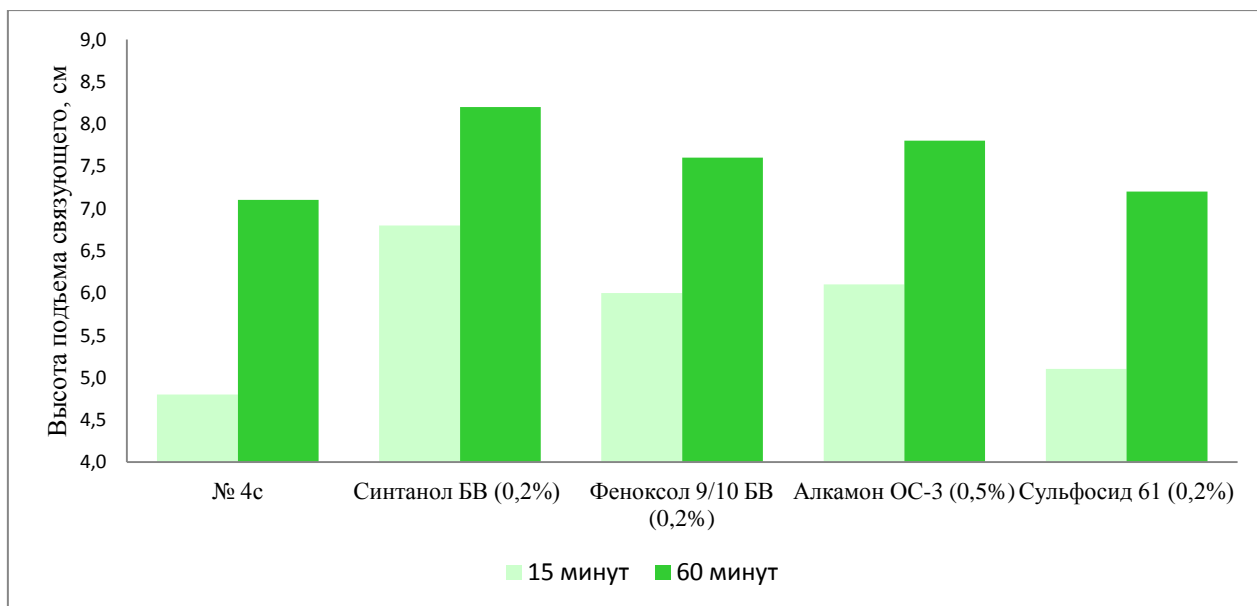


Рисунок 4.14. - Результаты исследования пропитки ЭАС нитей ВМПС10-80, обработанных составами замасливающих композиций на основе 4с с добавлением эффективных смачивателей

Эффективная пропитка системы ВМПС10-80-ХОП-ЭАС выявлена при тестировании опытных замасливающих композиций 4с + Алкамон ОС-3 (0,5%), 4с + Феноксол 9/10 БВ

(0,2%) и 4с + Сульфосид 61 (0,2%). Высота подъема связующего по нитям зафиксирована, соответственно, – 7,8 см; 7,6 см и 7,2 см в сравнении с высотой подъема на нити, обработанной промышленным составом замасливателя 4с по эксперименту 7,1 см.

Установлено, что добавление к промышленному замасливателю 4с смачивателей, представляющих собой композиции ПАВ на основе анионактивных и неионогенных препаратов торговых марок Эколан и Ивол в концентрациях 0,5% и 1,0%, соответственно, мешает как начальному смачиванию, так и полной пропитке эпоксиангидридным связующим высокопрочных стеклянных нитей.

Таким образом, из всех тестируемых смачивателей было выявлено четыре торговые марки смачивателей, эффективные при пропитке эпоксиангидридным связующим высокопрочных нитей из стекла ВМП, с ХОП – 4с + смачивателем. Для изучения возможности максимальной реализации смачивающей способности этих продуктов было выполнено тестирование торговых марок Синтанол БВ, Алкамон ОС-3, Феноксол 9/10 БВ и Сульфосид 61 в концентрациях 0,2%; 0,5% и 1,0%. Результаты пропитки ЭАС нити ВМПС10-80, обработанной замасливателем 4с с добавлением перспективных смачивателей в различных концентрациях к промышленному замасливателю 4с представлены на Рисунках 10-13. В качестве образца сравнения использовались нити на промышленном замасливателе 4с (0% смачивателя).

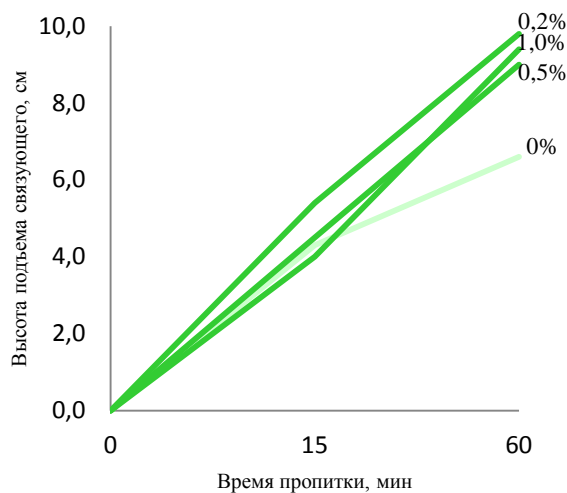


Рисунок 4.15. - Результаты исследования пропитки ЭАС нитей ВМПС10-80 обработанных замасливателем 4с с добавлением смачивателя Феноксол 9/10 БВ в разных концентрациях

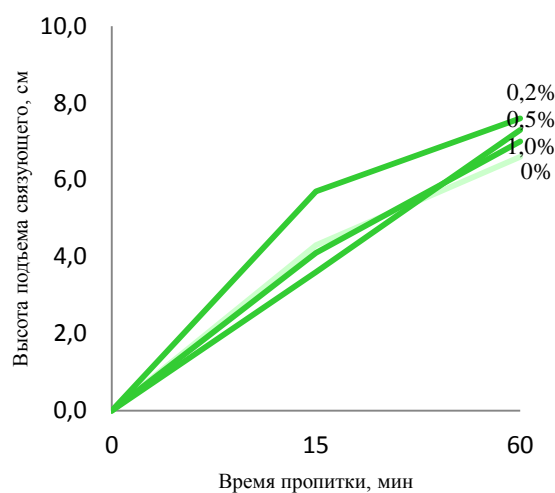


Рисунок 4.16. – Результаты исследования пропитки ЭАС нитей ВМПС10-80, обработанных замасливателем 4с с добавлением смачивателя Синтанол БВ в разных концентрациях

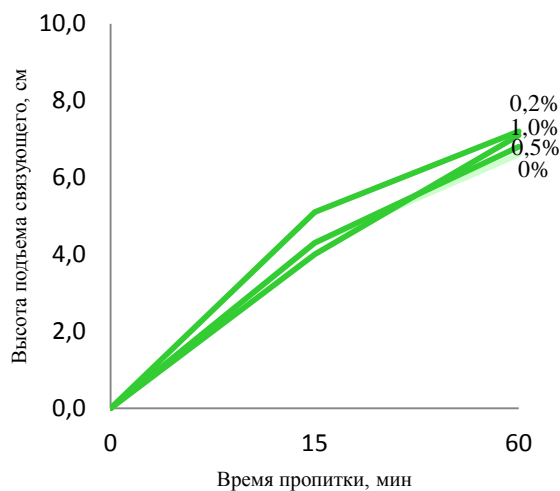


Рисунок 4.17. – Результаты исследования пропитки ЭАС нитей ВМПС10-80 обработанных замасливателем 4с с добавлением -, Алкамон ОС-3 в разных концентрациях (t = 21,0°C)

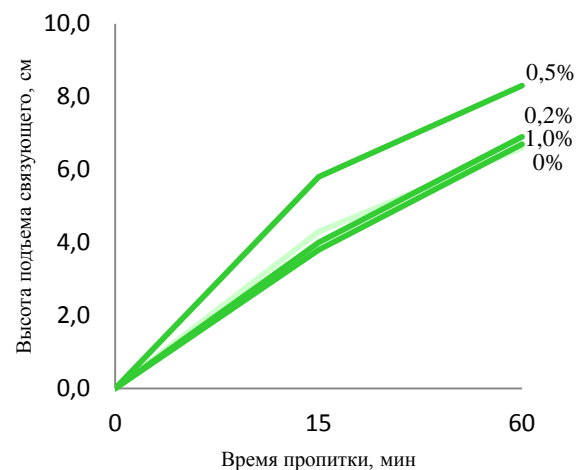
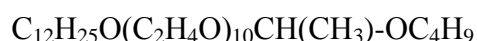


Рисунок 4.18. - Результаты исследования пропитки ЭАС нитей ВМПС10-80 - обработанных замасливателем 4с с добавлением смачивателя Сульфосид 61 БВ

Установлено, что модификация замасливателя 4с путем введения смачивателей эффективна для пропитки эпоксиангидридным связующим высокопрочных стеклянных нитей ВМПС10-80, обработанных промышленным составом 4с с добавлением смачивателей:

❖ Синтанол БВ общей формулой



❖ Алкамон ОС-3 общей формулой



где R - алкил  $C_nH_{2n+1}$ , n = 12 ÷ 14

Феноксол 9/10 БВ общей формулой



Сульфосид 61 общей формулой



в концентрациях 0,2%; 0,5%; 0,2% и 0,2%, соответственно.

Таким образом, экспериментальное тестирование подтвердило в случае пропитки эпоксиангидридным связующим обработанных нитей из стекла ВМП эффективность вышеуказанных смачивателей ОАО «Ивхимпром» в определенных концентрациях. В параллельно проведенном эксперименте, аналогичным образом была протестирована пропитка эпоксиангидридным связующим базальтовых нитей БН13-80, обработанных теми же опытными замасливающими композициями 4с + смачиватель. Все тестируемые

смачиватели в концентрационных интервалах, рекомендованных разработчиками этих продуктов, оказались неэффективными в качестве добавки к промышленному замазливателю 4с для улучшения процесса пропитки эпоксигидридным связующим базальтовых нитей. В связи с этим, были выполнены тестирование экспериментальных смачивателей в различных концентрациях. Оксигетилированный нонилфенол торговой марки Неонол АФ 9-10 был протестирован в широком концентрационном интервале от 0,01% до 1,0% в качестве добавки к замазливателю 4с (Рисунок 4.19.)

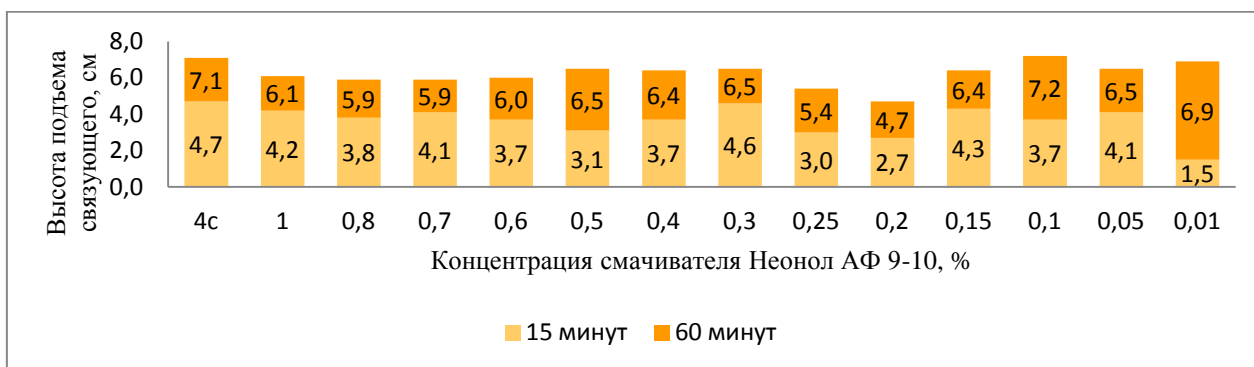


Рисунок 4.19. - Результаты исследования пропитки ЭАС нитей БН13-80, обработанных опытной замазливательной композицией 4с + Неонол АФ 9-10 в различных концентрациях.

Выполненное тестирование не выявило эффективности алкилфенола со степенью оксигетилирования 10 торговой марки Неонол АФ 9-10 по исследуемой пропитке. Смачиватели производителя ОАО «Ивхимпром» были протестированы с целью возможного улучшения пропитки в концентрациях 0,2%; 0,5% и 1,0%. (Рисунки 4.20 – 4.23.)

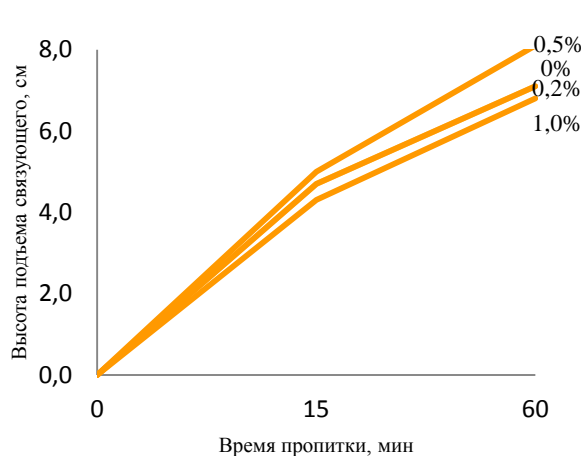


Рисунок 4.20 - Результаты исследования пропитки ЭАС нитей БН13-80, обработанных с добавлением замазливателя 4с с добавлением смачивателя Синтанол БВ в разных

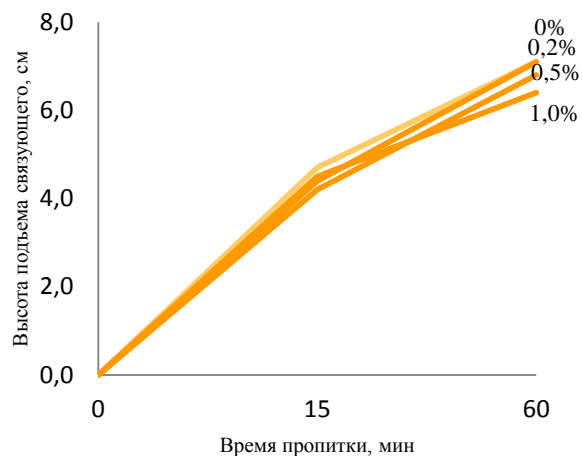


Рисунок 4.21 – Результаты исследования пропитки ЭАС нитей БН13-80, обработанных замазливателем 4с с добавлением смачивателя Феноксол 9/10 БВ в разных концентрациях

концентрациях

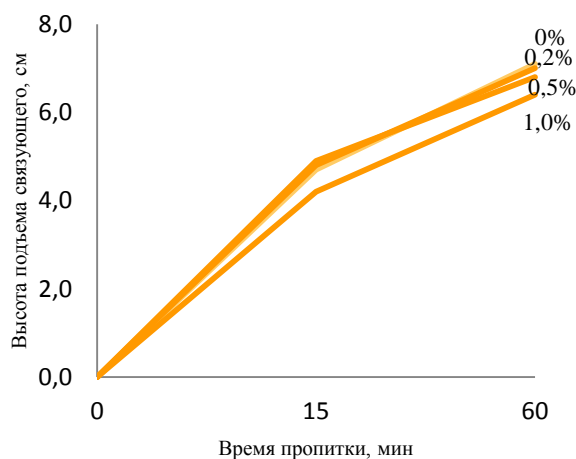


Рисунок 4.22 - Результаты исследования пропитки ЭАС нитей БН13-80 обработанных замасливателем 4с с добавлением смачивателя Алкамон ОС-3 в разных концентрациях

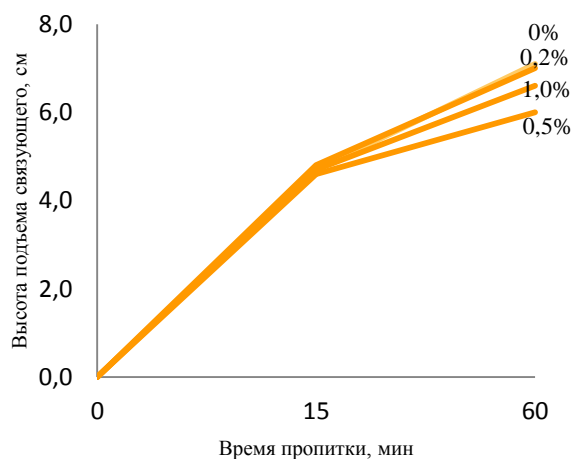
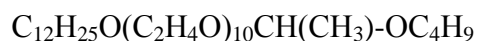


Рисунок 4.23. - Результаты исследования пропитки ЭАС нитей БН13-80, обработанных смачивателем Сульфосид 61 в разных концентрациях

Установлено, что только композиция неиногенных оксиэтилированных продуктов торговой марки

❖ Синтанол БВ общей формулой



в концентрации 0,5% несколько улучшает пропитку эпоксиангидридным связующим базальтового волокна, обработанного модификацией замасливателя 4с этим смачивателем (Рисунок 4.24.).



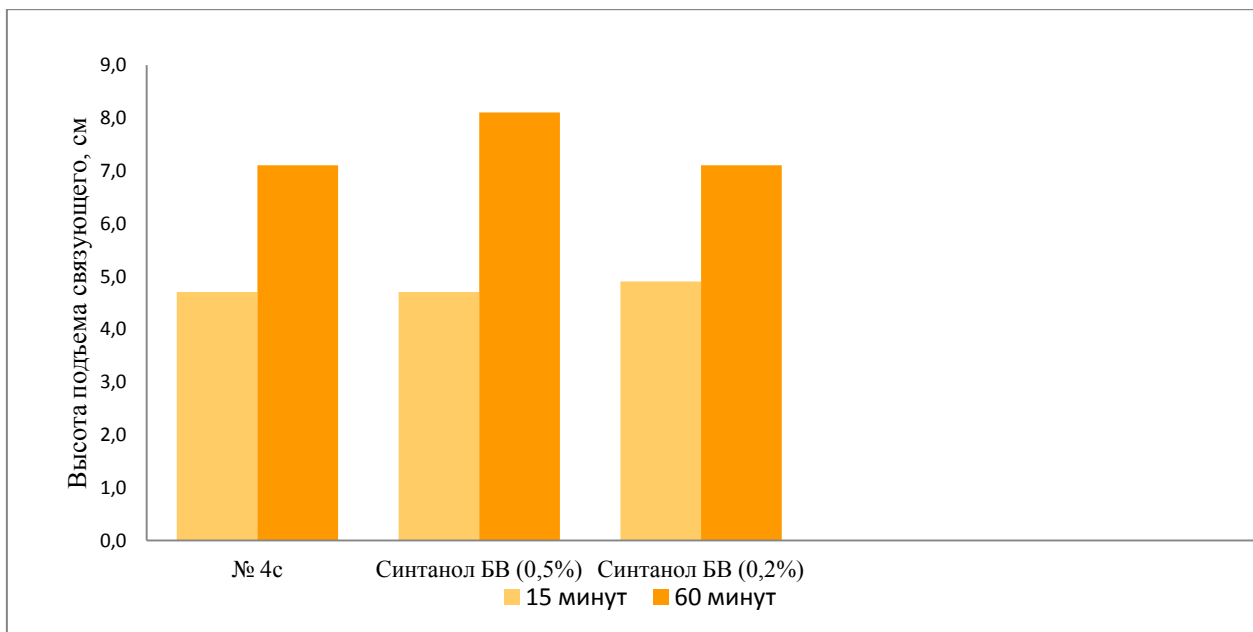


Рисунок 4.24. - Результаты исследования пропитки ЭАС нитей БН13-80, обработанных составами замасливающих композиций на основе 4с с добавлением Синтанола БВ в различных концентрациях

Сравнительное тестирование показало, что пропитка эпоксиангидридным связующим высокопрочных стеклянных ВМПС10-80 и базальтовых БН13-80 нитей, обработанных опытными замасливающими композициями на основе замасливателя 4с с добавлением смачивателей различается.

Добавление большинства тестируемых смачивателей производителя ОАО «Ивхимпром» в промышленный замасливатель 4с для обработки стеклянных нитей ВМПС10-80 улучшает пропитку эпоксиангидридным связующим.

Пропитку базальтовых нитей БН13-80 путем введения в промышленный замасливатель 4с ПАВ смачивателей российских производителей улучшить практически не удалось.

Анализ патентной проработки выявил, что в последние годы мировые лидеры по производству стеклянного высокопрочного волокна вводят в составы замасливающих композиций борную кислоту и другие борсодержащие соединения [179-182].

Для выполнения эксперимента с конечной целью улучшения пропитки эпоксиангидридным связующим нитей из стекла ВМП и базальта, выработанных на промышленном замасливателе 4с с добавками, были исследованы чистая борная кислота и смачиватель фирмы Croda International (Великобритания) торговой марки CRODACOR BE-LQ-(AP), представляющий собой аминокпроизводное борной кислоты.

Приобретенные борсодержащие соединения растворимы в воде и совмещаются с основой замасливателя 4с.

Для определенности с этими двумя борсодержащими продуктами было выполнено сопоставительное тестирование в концентрационных интервалах. Смачиватель CRODACOR BE-LQ-(AP) добавляли к замасливателю 4с в концентрациях 0,01%; 0,05%; 0,1%; 0,5%; и 1,0%. Борную кислоту добавляли в концентрационном интервале от 0,5% до 2,5% с шагом 0,5% .

Образцы нитей ВМПС10-80 и БН13-80, выработанных на воде, обрабатывали стабильными опытными замасливающими композициями на основе 4с с добавлением CRODACOR BE-LQ-(AP) и борной кислоты в различных концентрациях. Нити выдерживали при комнатной температуре в течение суток. Затем проводили их термическую обработку при температуре  $108 \pm 3^{\circ}\text{C}$  в течение 10 минут.

Таким образом, были получены опытные образцы нитей из стекла ВМП и базальта, одновременно обработанные опытными замасливающими композициями с борсодержащими соединениями.

Была оценена эффективность пропитки эпоксиангидридным связующим этих опытных нитей. Стеклонити тестировали по усовершенствованной методике [202] с качественной новизной, включающей отверждение связующего после определенного интервала пропитки.

Для наибольшей достоверности результатов тестировали одновременно по 3 нити из стекла ВМП и базальта с одной и той же химической обработкой поверхности. Сопоставительное тестирование выполняли дважды.

Результаты пропитки эпоксиангидридным связующим нитей ВМПС 10-80, обработанных опытными замасливающими композициями на основе замасливателя 4с с добавлением борсодержащих соединений в различных концентрациях, представлены на Рисунке 4.25.

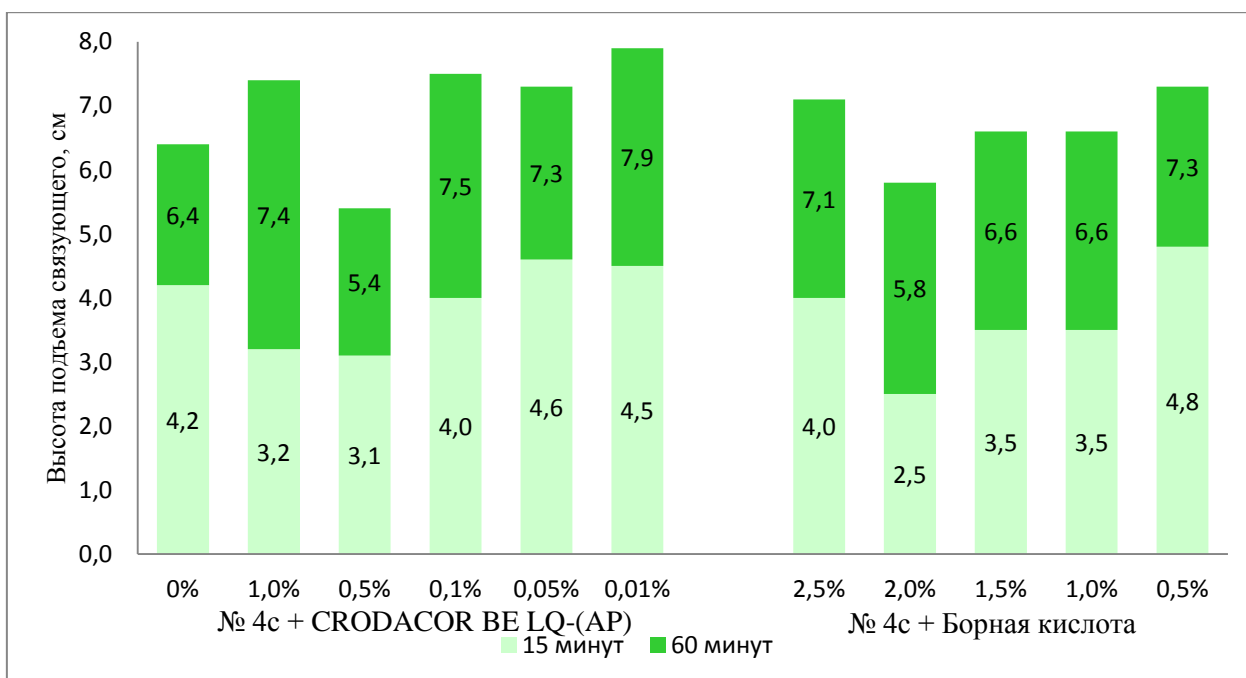


Рисунок 4.25. - Результаты исследования пропитки ЭАС нитей ВМПС10-80, обработанных опытными композициями на основе № 4 с добавлением CRODACOR BE LQ-(AP) и борной кислоты, в различных концентрациях

Установлено, что начальную скорость пропитки эпоксигидридным связующим нитей из стекла ВМП незначительно улучшает добавление смачивателя CRODACOR BE LQ-(AP) при очень низких концентрациях использования – 0,01% и 0,05%. Максимальная высота подъема ЭАС при полном насыщении системы зафиксирована при добавлении смачивателя CRODACOR BE LQ-(AP) в концентрации 0,01% - 7,9 см.

Добавление борной кислоты к замасливателю 4с практически по всем тестируемым концентрационным интервалам ухудшает пропитку эпоксигидридным связующим обработанных стеклянных нитей. Незначительное улучшение пропитки обработанных нитей из стекла ВМП зафиксировано только при использовании борной кислоты в концентрации 0,5% (Рисунок 4.26.).

Результаты пропитки эпоксигидридным связующим нитей БН13-80, обработанных опытными замасливающими композициями на основе 4с с добавлением борсодержащих соединений в различных концентрациях, представлены на Рисунке 4.26.

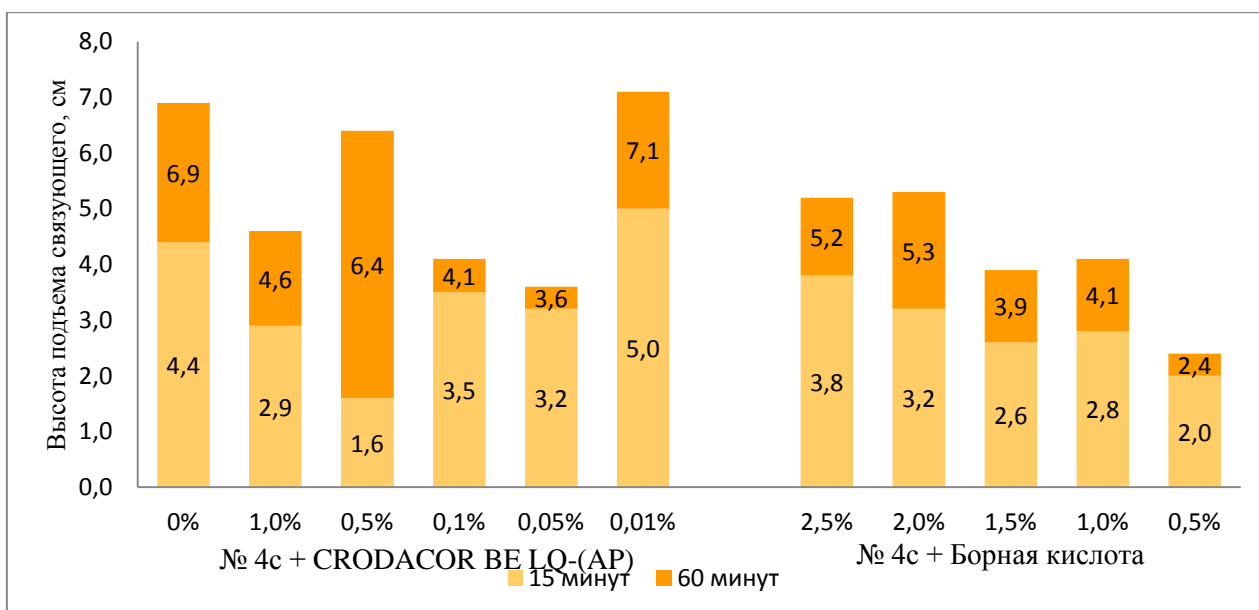


Рисунок 4.26. - Результаты исследования пропитки ЭАС нитей БН13-80, обработанных опытными композициями на основе № 4 с добавлением CRODACOR BE LQ-(AP) и борной кислоты, в различных концентрациях

Выявлено, что добавление в состав опытной замасливающей композиции 4с смачивателя CRODACOR BE LQ-(AP) в концентрационном интервале от 0,05% до 1,0% ухудшает пропитку эпоксигидридным связующим обработанных нитей БН13-80.

Добавление в промышленный замасливатель 4с смачивателя CRODACOR BE LQ-(AP) в очень низкой концентрации – 0,01% - несколько повышает начальную скорость пропитки и максимальную высоту подъема ЭАС при насыщении системы связующего БН-13-80-ХОП-ЭАС.

Установлено, что модификация замасливателя 4с путем добавления борной кислоты по всем тестируемым концентрационным интервалам ухудшает пропитку эпоксигидридным связующим обработанных базальтовых нитей БН13-80.

#### **4.4. Получение микростеклопластиков и микробазальтопластиков, содержащих модифицированные волокна, анализ пропитываемости волокон и прочностных свойств микропластиков на их основе**

Лучшие по тестированию в пропитке эпоксигидридным связующим стеклянные и базальтовые волокна испытывали в микропластиках. Микростекло- и микробазальтопластики изготавливали путем пропитки эпоксигидридным связующим стеклянных и базальтовых нитей, обработанных опытными замасливающими композициями на основе промышленного замасливателя 4с с добавлением смачивателей.

Технология приготовления микропластиков описана в разделе 2.2.5.

Микростеклопластики на основе эпоксиангидридного связующего и нитей ВМПС10-80, обработанные опытными замасливающими композициями, существенно отличаются по прозрачности.

Наиболее прозрачным является образец на основе замасливателя 4с со смачивателем Сульфосид 61 в концентрации 0,2%. Следующими по уменьшению прозрачности идут образцы микростеклопластиков с Синтанолом БВ (0,2%) и Неололом АФ 9-10 (1,0%). Борная кислота в концентрации 0,5% и смачиватель Феноксол 9/10 БВ в концентрации 0,2% лишь немного улучшают прозрачность микропластиков по сравнению с образцами, изготовленными на основе промышленного замасливателя 4с.

Смачиватели CRODACOR BE LQ-(AP) (0,01%) и Алкамон ОС-3 (0,5%) ухудшают прозрачность микростеклопластиков на основе нитей из стекла ВМП и ЭАС по сравнению с образцами, изготовленными с использованием промышленного замасливателя 4с (Рисунок 4.27).

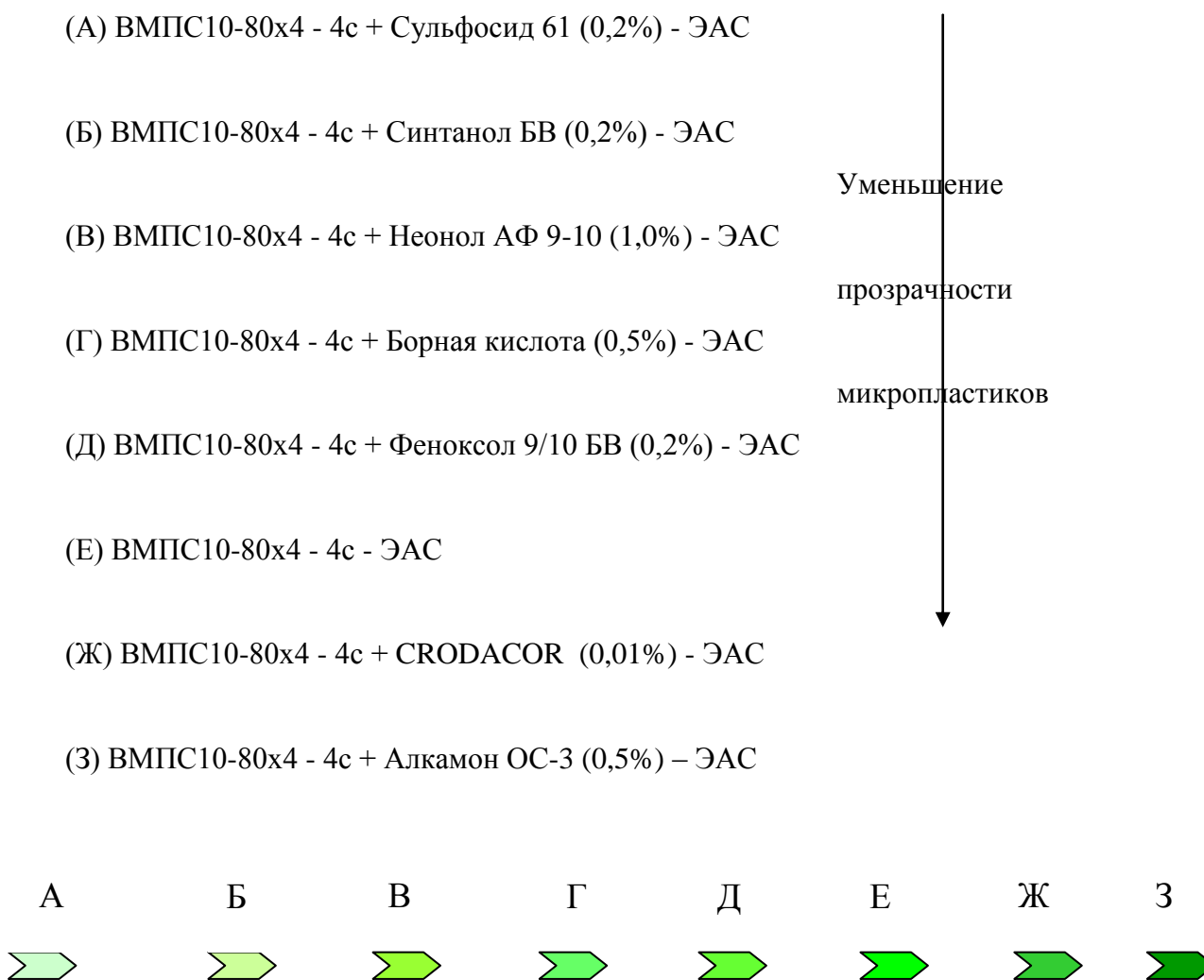


Рисунок 4.27 - Прозрачность образцов тестируемых микростеклопластиков

Результаты испытаний по показателю «разрывная нагрузка» микростеклопластиков представлены в Таблице 4.12. (где  $\bar{M}$  - среднее значение;  $\sigma$  – среднее квадратическое отклонение;  $C$  – коэффициент вариации).

Таблица 4.12. - Результаты испытаний микропластиков ВМПС10-80x4-ХОП-ЭАС по показателю «разрывная нагрузка нити» ГОСТ 6943.10-79

Химическая обработка нити (ХОП)	Разрывная нагрузка, Н	max, Н	min, Н	$\bar{M}$ , Н	$\sigma$ , Н	$C$ , %
4с	225.4 215.6 235.2	274,4	215,6	230,3	1,5	6,4
	274.4 225.4 215.6					
	235.2 215.6 235.2					
	235.2 225.4 225.4					
4с + Феноксол 9/10 БВ(0,2%)	225.4 235.2 215.6	264,6	215,6	233,2	1,5	6,3
	264.6 235.2 225.4					
	215.6 --- 254.8					
	235.2 235.2 225.4					
4с + борная кислота (0,5%)	176.4 245.0 215.6	245,0	176,4	222,4	1,9	8,5
	215.6 215.6 235.2					
	245.0 --- 215.6					
	215.6 215.6 ---					
4с + CRODACOR BE-LQ-(AP) (0,01%)	225.4 215.6 225.4	264,6	186,2	227,4	1,7	7,3
	235.2 225.4 264.6					
	186.2 225.4 235.2					
	235.2 225.4 225.4					
4с + Синтанол БВ (0,2%)	245.0 235.2 284.2	294,0	205,8	241,1	2,5	10,2
	215.6 235.2 215.6					
	294.0 245.0 235.2					
	235.2 245.0 205.8					
4с + Неонол АФ 9-10 (1,0%)	176.4 264.6 274.4	274,4	176,4	225,4	4,2	18,3
	176.4 274.4 176.4					
	196.0 176.4 225.4					
	225.4 264.6 274.4					
4с+ Сульфосид 61 (0,2%)	225.4 215.6 225.4	245,0	215,6	232,3	1,1	4,6
	245.0 225.4 245.0					
	225.4 235.2 245.0					

	--- 245.0 225.4					
4с + Алкамон ОС-3 (0,5%)	254.8 215.6 245.0	254,8	186,	228,	2,5	10,7
	245.0 235.2 186.2					
	186.2 254.8 235.2					
	254.8 225.4 205.8					

Максимальную эффективность пропитки эпоксиангидридным связующим высокопрочных нитей из стекла ВМП показала модификация замасливателя 4с со смачивателем торговой марки Синтанол БВ фирмы ОАО «Ивхимпром» в концентрации 0,2%. Модельные микростеклопластики, изготовленные на основе этих волокон ВМПС10-80х4-4с+Синтанол БВ (0,2%)-ЭАС имеют наивысшие прочностные свойства по эксперименту (Рисунок 4.28).

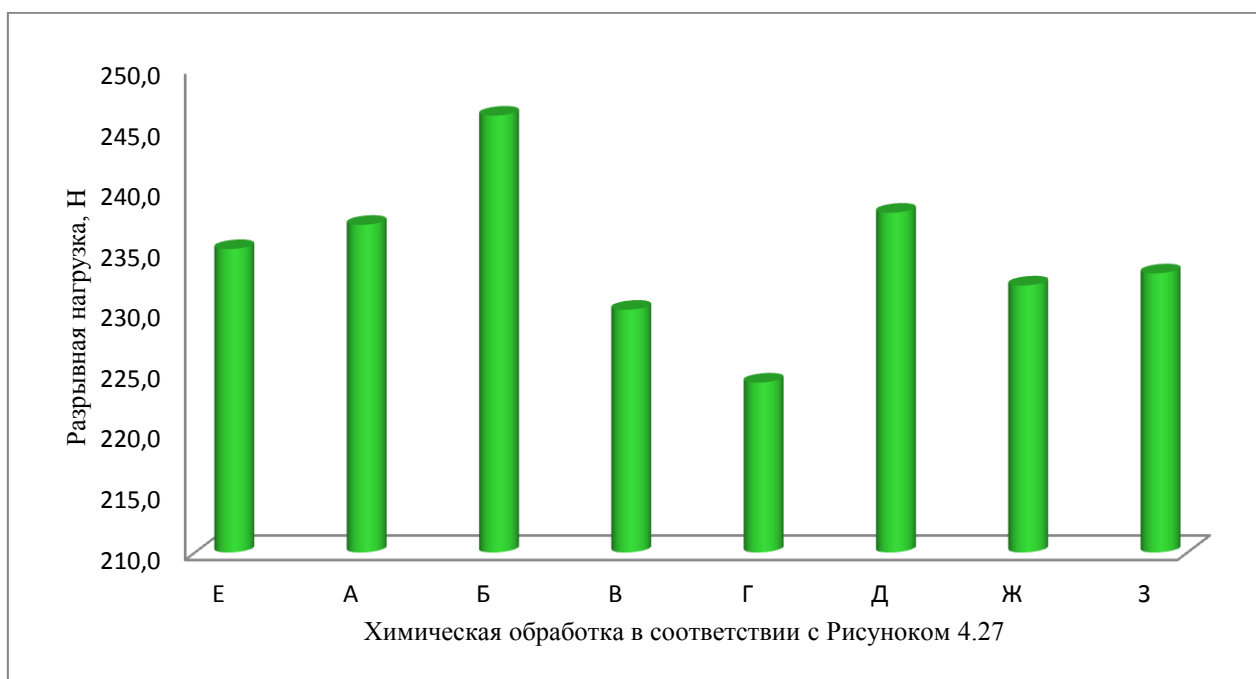


Рисунок 4.28. - Результаты испытаний микростеклопластиков на показатель «разрывная нагрузка нити» ГОСТ 6943.10-79

Модификация замасливающей композиции на основе 4с с добавлением смачивателя марки Сульфосид 61 в концентрации 0,2% улучшает пропитку волокон из стекла ВМП эпоксиангидридным связующим. Микростеклопластики, изготовленные на основе этих волокон (обозначение А, Рисунок 22) являются самими прозрачными и имеют прочностные свойства на уровне микростеклопластика (обозначение Е), нити которого обработаны промышленным замасливателем 4с.

Эффективной по пропитке ЭАС высокопрочных стеклянных волокон является замасливающая композиция на основе 4с со смачивателем Алкамон ОС-3 в концентрации

0,5%. Микростеклопластики, изготовленные на основе этих волокон (обозначение З) имеют прочностные свойства на уровне микростеклопластика на промышленном замасливателе 4с.

Одновременно были изготовлены микробазальтопластики путем пропитки эпоксиангидридным связующим нитей БН13-80х4 с химической обработкой поверхности волокон промышленным замасливателем 4с и улучшающими пропитку составами 4с+смачиватель (Рисунки 4.15, 4.19, 4.21).

При производстве микропластиков из высокопрочных стеклянных и базальтовых нитей замечено существенное различие. При пропитке базальтовых нитей в ванночке со связующим визуально наблюдается сильное разволокнение нитей и, в сравнении с пропиткой ВМПС нитей, отжимается в фильтре большее количество связующего.

Микробазальтопластики на основе эпоксиангидридного связующего не прозрачные и характерны темно-коричневым окрашиванием.

Результаты испытаний по показателю «разрывная нагрузка» микробазальтопластиков представлены в Таблице 4.13 (где  $\bar{M}$  - среднее значение;  $\sigma$  – среднее квадратическое отклонение; С – коэффициент вариации).

Таблица 4.13 - Результаты испытаний микропластиков БН13-80х4-ХОП-ЭАС на показатель «разрывная нагрузка нити» ГОСТ 6943.10-79.

Химическая обработка нити (ХОП)	Разрывная нагрузка, Н	max, Н	min, Н	$\bar{M}$ , Н	$\sigma$ , Н	С, %
(Е) 4с	225.4 205.8 196.0	225,4	176,4	200,9	1,1	5,4
	196.0 205.8 205.8					
	176.4 196.0 205.8					
	205.8 196.0 196.0					
4с + борная кислота (2,0%) (Г)	176.4 196.0 196.0	196,0	166,6	179,3	1,3	7,1
	166.6 --- 166.6					
	166.6 176.4 ---					
	186.2 196.0 166.6					
4с + CRODACOR BE-LQ-(AP) (0,01%) (Ж)	225.4 225.4 215.6	225,4	186,2	217,6	1,5	6,8
	186.2 225.4 225.4					
	225.4 186.2 215.6					
	225.4 225.4 225.4					
4с + Синтанол БВ (0,5%) (Б)	205.8 215.6 186.2	235,2	186,2	211,7	1,2	5,6
	225.4 215.6 235.2					
	205.8 205.8 215.6					



	215.6	205.8	205.8					
4с + Неонол АФ 9-10 (0,1%)	186.2	215.6	156.8	225,4	156,8	186,2	2,2	11, 6
(В)	176.4	176.4	196.0					
	196.0	225.4	166.6					
	156.8	---	196.0					

Добавление аминокпроизводного борной кислоты торговой марки CRODACOR BE LQ-(AP) фирмы «Croda» в концентрации 0,01% в состав промышленного замасливателя 4с способствует улучшению пропитки базальтовых волокон по высоте капиллярного поднятия. Модельные микробазальтопластики, изготовленные на основе этих волокон БН13-80х4-4с+CRODACOR BE LQ-(AP) (0,01%)-ЭАС имеют наивысшие прочностные свойства по эксперименту (Рисунок 4.29).

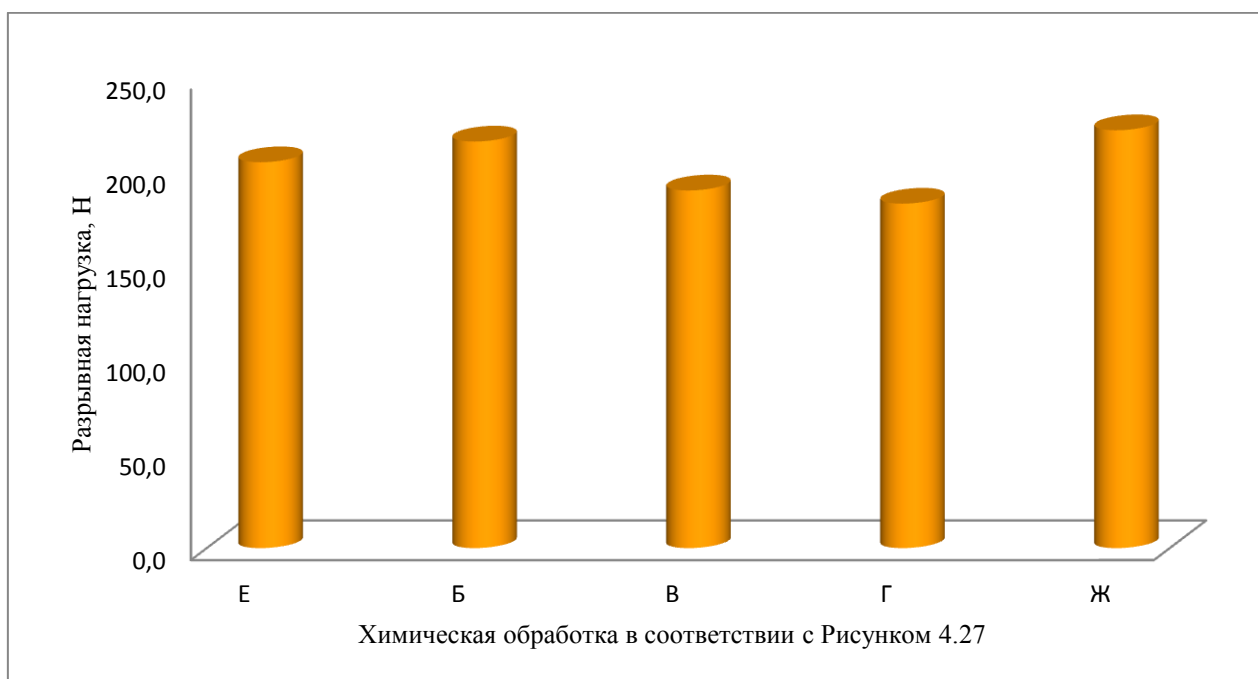


Рисунок 4.29. - Результаты испытаний микробазальтопластиков на показатель «разрывная нагрузка нити» ГОСТ 6943.10-79

Однако приобрести смачиватель фирмы Croda International (Великобритания) торговой марки CRODACOR BE-LQ-(AP), представляющий собой аминокпроизводное борной кислоты для дальнейших исследований нам не удалось..

Добавление борной кислоты в промышленный замасливатель 4с снижает высоту подъема эпоксиангидридного связующего по обработанным нитям из базальта. Прочностные свойства микробазальтопластиков, изготовленных из этих волокон, также ниже по сравнению с прочностью микробазальтопластиков на замасливателе 4с.

Модификация промышленного замасливателя 4с путем добавления смачивателя Синтанол БВ в концентрации 0,5% улучшает пропитку по высоте капиллярного поднятия эпоксиангидридного связующего обработанного базальтового волокна. Прочностные свойства микробазальтопластиков БН13-80х4-4с+Синтанол БВ (0,5%)-ЭАС, выше уровня прочности микробазальтопластиков на основе нитей, изготовленных с применением промышленного замасливателя 4с.

Значительное внимание было уделено и большое количество экспериментов выполнено по оценке эффективности использования оксиэтилированных нонилфенолов торговой марки Неонол производства ОАО «Нижнекамскнефтехим» с целью улучшения пропитки эпоксиангидридным связующим нитей из стекла ВМП и базальта. Наиболее перспективным представлялся Неонол АФ 9-10. Эта торговая марка в широком концентрационном диапазоне была протестирована на качество пропитки эпоксиангидридным связующим нитей из стекла ВМП и базальта по усовершенствованной методике оценки пропитываемости по высоте капиллярного поднятия. Выполненное тестирование выявило незначительное улучшение пропитки ЭАС только базальтовых нитей, обработанных замасливателем 4с с добавлением смачивателя Неонол АФ 9-10 в концентрации 0,1%. Прочностные свойства микробазальтопластиков БН13-80х4-4с+Неонол АФ 9-10 (0,1%)-ЭАС ниже уровня прочности микробазальтопластиков на основе нитей, обработанных промышленным замасливателем 4с. При обработке результатов испытаний микропластиков БН13-80х4-4с+Неонол АФ 9-10 (0,1%)-ЭАС на показатель «разрывная нагрузка» по ГОСТ 6943.10-79 зафиксирован существенный разброс единичных значений со средним квадратическим отклонением – 2,2 кгс и высокий коэффициент вариации – 11,6 %.

Сопоставительное исследование выявило, что добавление борной кислоты в промышленный замасливатель 4с во всех экспериментах снижает высоту капиллярного поднятия эпоксиангидридного связующего в сравнении со стандартной рецептурой 4с. Прочностные свойства микростекло- и микробазальтопластиков в случае добавления борной кислоты в композиции ХОП ниже в сравнении с микропластиками на основе нитей, обработанных промышленным замасливателем 4с (Рисунки 4.30, 4.31).

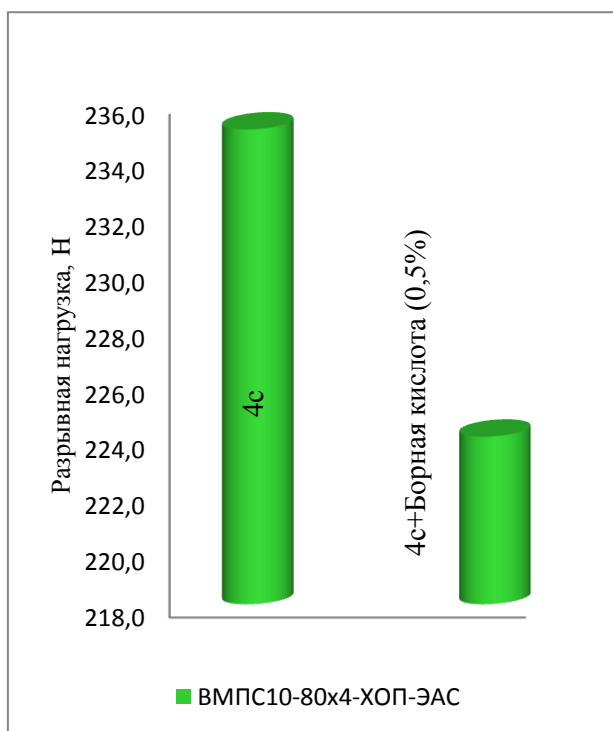


Рисунок 4.30. – Прочностные свойства микростеклопластиков на основе ЭАС и нитей обработанных замасливающей композицией Г

Нити из стекла ВМП и базальта, обработанные композициями со смачивателями, которые способствуют повышению уровня подъема связующего по сравнению с обработкой составом 4с, обеспечивают прочностные свойства микропластиков выше микропластиков на основе промышленного замасливателя 4с.

Таким образом, результаты пропитки эпоксиангидридным связующим высокопрочных стеклянных и базальтовых нитей по выбранной методике оценки пропитываемости по высоте капиллярного поднятия связующего с качественной новизной хорошо согласуются с данными по прочностным свойствам микропластиков.

#### 4.5 Применение силанов в качестве промоторов пропитки волокон из стекла ВМП и базальта. Сравнительный анализ влияния замасливающих композиций усовершенствованного состава на процесс пропитки волокон из стекла ВМП и базальта эпоксидным связующим

Силаны образуют «молекулярные мостики», то есть стабильные химические связи между обработанной поверхностью стекловолокна и полимерной матрицей связующего [246] (Рисунок 4.32.).

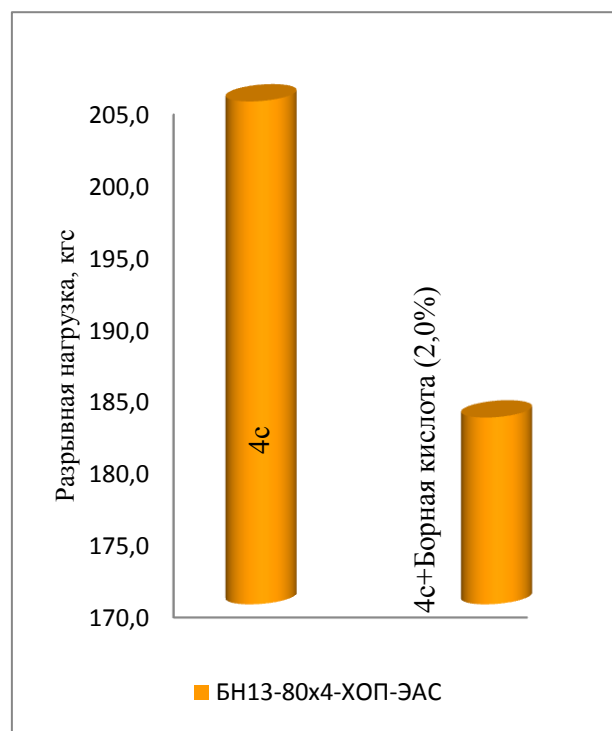


Рисунок 4.31. – Прочностные свойства микробазальпластиков на основе ЭАС и нитей обработанных замасливающей композицией Г

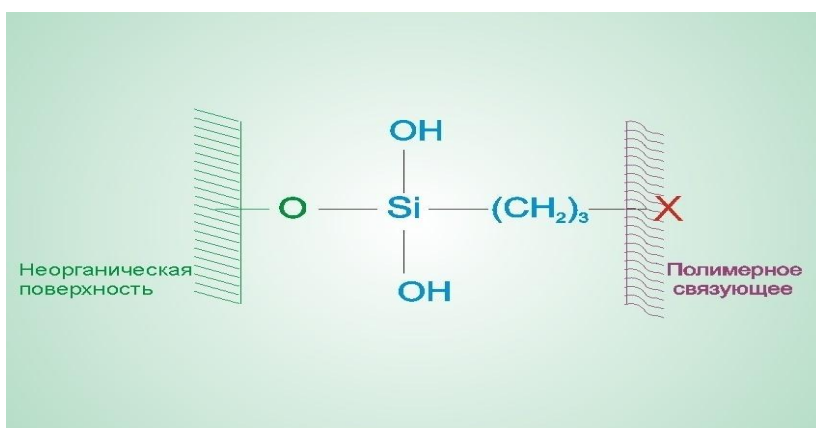


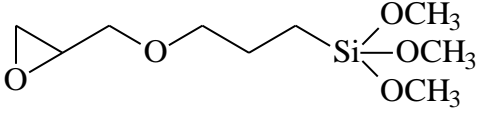
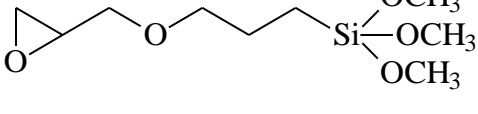
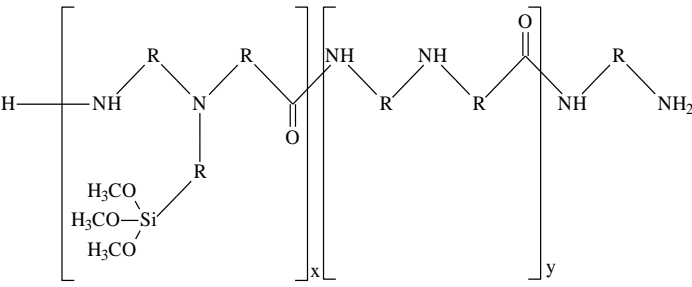
Рисунок 4.32. - Образование связей между полимерным связующим и аппретированной поверхностью

Силаны являются важнейшими компонентами замасливателей, обеспечивающими высокие прочностные свойства стекло- и базальтопластиков [264].

Перечень торговых марок силанов, испытанных в данной главе работы, представлен в Таблице 4.14.

Таблица 4.14. - Торговые марки кремнийорганических аппретов, испытанных в работе

Торговая марка	Химическая формула	Фирма-изготовитель
Silquest A-1100	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ <p>γ-аминопропилтриэтоксисилан</p>	Momentive Specialty Chemicals, США
Dynasylan AMEO	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ <p>3-аминопропилтриэтоксисилан</p>	Evonik Industries AG, Германия
Dynasylan MEMO	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ <p>3-метакрилоксипропилтриметоксисилан</p>	Evonik Industries AG, Германия
Silquest A-187		Momentive Specialty Chemicals,

	 $\gamma$ -глицидилоксипропилтриметоксисилан	США
Dynasylan GLYMO	 3-глицидилоксипропилтриметоксисилан	Evonik Industries AG, Германия
Silquest A-1387	 Силилированный полиамидный силан	Momentive Specialty Chemicals, США

Для введения кремнийорганических аппретов в составы замазливателей изначально необходимо приготовить их водные растворы.

Водные растворы гидролизованных триалкоксисиланов химически представляют собой растворы силанолов - тригидроксисиланы. В промышленной технологии, нанесение силанолов на поверхность стекловолокна происходит при обработке свежеработанных стекловолокон замазливателем, компонентом которого они являются.

Приготовление водных растворов тестируемых силанов осуществлялось с помощью механического перемешивания. Добавлением уксусной кислоты катализировали гидролиз силанов и регулирование pH растворов в пределах от 6 до 7.

Условия гидролиза тестируемых силанов представлены в Таблице 4.15.

Таблица 4.15. – Технология гидролиза тестируемых силанов

№	Торговая марка	Условия гидролиза
1	Silquest A-1100	Вода + 0,5% силан + 0,13% уксусной кислоты
2	Dynasylan AMEO	Вода + 0,5% силан + 0,13% уксусной кислоты
3	Dynasylan MEMO	Вода + 0,4% силан + 0,04% уксусной кислоты
4	Silquest A-187	Вода + 0,5% силан + 0,03% уксусной кислоты

5	Dynasylan GLYMO	Вода + 0,5% силан + 0,03% уксусной кислоты
6	Silquest A-1387	Вода + 0,2% силан + 0,01% уксусной кислоты
7	Silquest A-1387	Вода + 0,1% силан + 0,01% уксусной кислоты

Торговые марки силанов №№ 1, 2, 4, 5, 6, 7 (Таблица 4.15.) хорошо растворяются в подкисленной воде за 10 – 15 минут при механическом перемешивании со скоростью  $n=40\div 60$  об/мин с образованием бесцветных прозрачных растворов. Для растворения 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана торговой марки Daw Chemical MEMO требуется более интенсивное перемешивание  $n=100\div 120$  об/мин. Гидролиз метакрилсилана с образованием прозрачного раствора происходит за 40-45 минут.

Установлено, что водные растворы гидролизованных силанов стабильны при хранении в течение не менее трех суток (Таблица 4.16).

Таблица 4.16. - Растворимость силанов в воде и стабильность их водных композиций

Торговая марка	Растворимость в воде	Стабильность при хранении, день				
		1	2	3	4	5
Silquest A-1100	Гидролизуется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
Dynasylan AMEO	Гидролизуется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
Dynasylan MEMO	Гидролизуется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
Silquest A-187	Гидролизуется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
Dynasylan GLYMO	Гидролизуется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб
Silquest A-1387	Гидролизуется	Стаб	Стаб	Стаб	Осадок	-
Silquest A-1387	Гидролизуется	Стаб	Стаб	Стаб	Стаб	Осадок

Изучали совместимость водных гидролизованных силанов, а также их смеси силанов с основой промышленного замасливателя 4с. Основу замасливателя 4с без добавления 0,5% водного раствора Silquest A-1100 готовили в соответствии с технологическим регламентом АО «НПО Стеклопластик»

Приготовленный концентрат делили на семь порций равного объема. Затем добавляли к каждой порции водные растворы гидролизованных силанов (Таблица 4.15.).

Составы опытных замасливающих композиций на основе промышленного замасливателя 4с с добавлением различных силанов тестировали при пропитке

эпоксигидридным связующим нитей из стекла ВМП и базальта. Составы опытных замасливающих композиций представлены в Таблице 4.17.

Таблица 4.17. - Составы опытных замасливающих композиций с тестируемыми силанами

Обозначение	Состав опытного замасливателя
A	Промышленный замасливатель 4с
B	Основа замасливателя 4с (без 0,5% А-1100) + 0,5% АМЕО
C	Основа замасливателя 4с (без 0,5% А-1100) + 0,4% МЕМО
D	Основа замасливателя 4с (без 0,5% А-1100) + 0,5% А-187
I	Основа замасливателя 4с (без 0,5% А-1100) + 0,5% GLYMO
F	Основа замасливателя 4с (без 0,5% А-1100) + 0,2% А-1387
G	Основа замасливателя 4с + 0,1% А-1387

Технология использования замасливателей требует однородность композиции и её стабильность при использовании и хранении в течение не менее 3-х дней.

Все приготовленные замасливатели стабильны в течение 3-х суток. Эти опытные композиции на основе промышленного замасливателя 4с с добавлением различных силанов были изучены с точки зрения гидрофобизации поверхности обработанных высокопрочных стеклянных и базальтовых волокон при сопоставительной пропитке эпоксигидридным связующим нитей из стекла ВМП и базальта.

Опытными вариантами замасливателей (таблица 4.17.) обрабатывали нити ВМПС10-80 и БН13-80 с целью оценки эффективности силанов в качестве смачивателей при пропитке эпоксигидридным связующим обработанных волокон.

Тестирование велось по усовершенствованной методике [238] с качественной новизной, включающей отверждение связующего после определенного интервала пропитки.

Данные по пропитке эпоксигидридным связующим высокопрочных нитей из стекла ВМП и базальтовых нитей, обработанных модификациями замасливателя 4с различными силанами (Таблица 4.17.), представлены на Рисунках 4.34 ,4. 35.

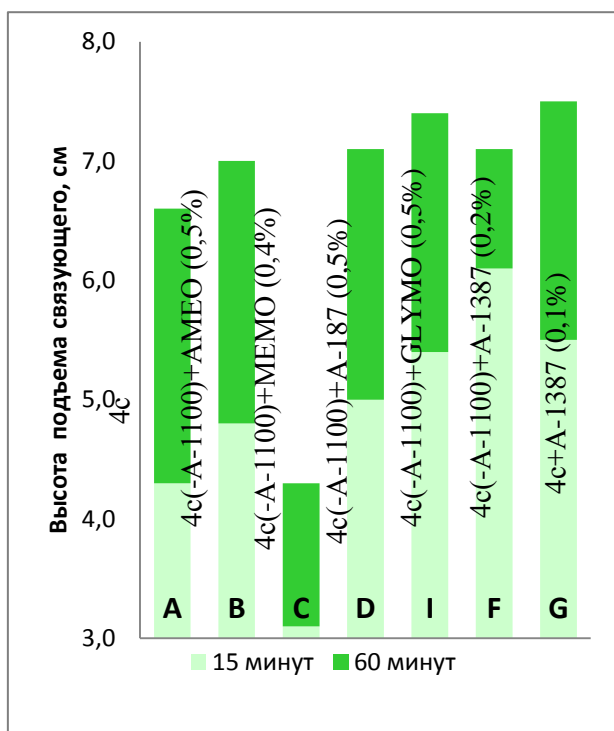


Рисунок 4.34. – Результаты исследования пропитки ЭАС нитей ВМПС10-78,5 обработанных замасливателем 4с с добавлением

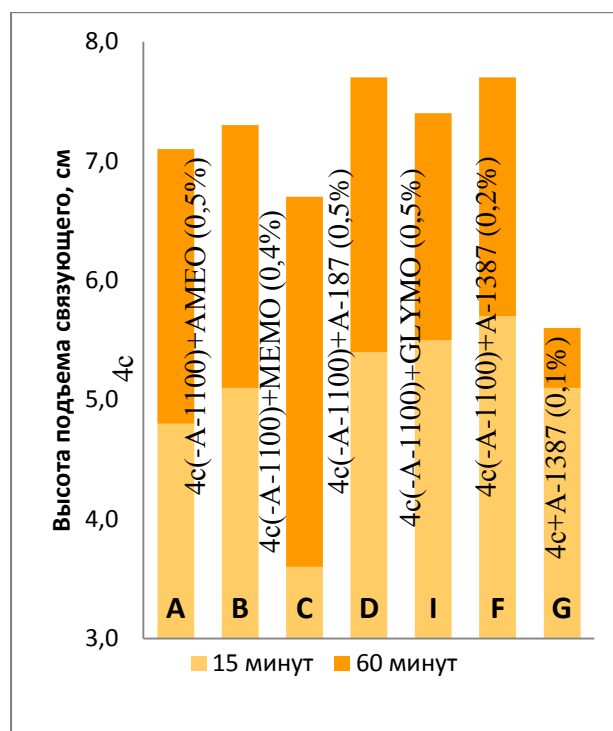


Рисунок 4.35 – Результаты исследования пропитки ЭАС нитей БН13-80, обработанных замасливателем 4с с добавлением различных силанов

В ходе эксперимента установлено, что максимальная начальная скорость пропитки эпоксиангидридным связующим высокопрочных стеклянных нитей ВМПС10-80 зафиксирована при обработке волокон составом замасливателя 4с, в котором  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан А-1100 (0,5%) заменен на силилированный полиамидный силан А-1387 в концентрации 0,2% производитель Momentive Specialty Chemicals. Высота подъема связующего ЭАС по нитям из высокопрочного стекла ВМП с этой опытной замасливающей композицией за первые 15 минут эксперимента составила 6,1 см, что существенно выше высоты подъема связующего по нитям, обработанным промышленным замасливателем 4с – 4,3 см.

Увеличивает начальную скорость пропитки ЭАС обработанных нитей из стекла ВМП замена в промышленном замасливателе 4с  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана А-1100 (0,5%) на 3-глицидоксипропил-триметоксисилан GLYMO (0,5%) производитель Evonik Industries AG или  $\gamma$ -глицидилоксипропилтриметоксисилан А-187 (0,5%) производитель Momentive Specialty Chemicals.



Использование в составе замасливателя 4с 3-аминопропилтриэтоксисилана торговой марки АМЕО (0,5%) практически не изменяет начальную скорость пропитки эпоксиангидридным связующим нитей ВМПС10-80.

Введение в состав опытной замасливающей композиции 4с вместо  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана А-1100 (0,5%) 3-метакрилоксипропилтримето-ксисилана МЕМО (0,4%) критично замедляет начальную скорость пропитки ЭАС нитей ВМПС10-80. Высота подъема связующего ЭАС по нитям из высокопрочного стекла ВМП с композицией, включающей МЕМО (0,4%), за первые 15 минут эксперимента составила 3,1 см. В то же время, высота подъема связующего по нитям, обработанным промышленным замасливателем 4с – 4,3 см.

То есть, замена аминосилана на метакрилсилан в составе замасливателя 4с существенно препятствует смачиванию и началу пропитки эпоксиангидридным связующим обработанных нитей из стекла ВМП.

Полное насыщение системы ЭАС для высокопрочных стеклянных нитей, обработанных опытными замасливающими композициями с различными силанами, зафиксировано через 60 минут от момента погружения нитей в связующее.

Установлено, что при замене/добавлении в состав замасливателя 4с различных кремнийорганических аппретов наибольшая высота подъема эпоксиангидридного связующего при полном насыщении системы по нитям ВМПС10-80 достигнута при добавлении силилированного полиамидного силана А-1387 в концентрации 0,1%. Высота подъема связующего по нитям за 6,0 часов эксперимента - 7,2 см, в то же время, высота подъема связующего по нитям, обработанным промышленным замасливателем 4с – 6,6 см.

Зафиксировано, что введение в состав опытной замасливающей композиции 4с вместо  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана А-1100 (0,5%) полиамидного силана А-1387 улучшает пропитку ЭАС до полного насыщения системы нитей ВМПС10-80.

Замена в составе опытной замасливающей композиции 4с  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана А-1100 (0,5%) на 3-глицидокси-пропилтриметоксисилан GLYMO (0,5%),  $\gamma$ -глицидилоксипропил-триметоксисилан А-187 (0,5%), силилированный полиамидный силан А-1387 (0,2%) и 3-аминопропилтриэтоксисилан АМЕО (0,5%) несколько улучшает пропитываемость эпоксиангидридным связующим нитей из стекла ВМП.

Установлено, что введение в состав замасливающей композицию 4с 3-метакрилоксипропилтриметоксисилана МЕМО в концентрации 0,4% с полным исключением  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана А-1100 существенно препятствует пропитке эпоксиангидридным связующим обработанных нитей ВМПС10-80. Высота подъема

связующего ЭАС по нитям из стекла ВМП составила за 60 минут эксперимента при полном насыщении системы - 4,3 см. В сравнении, высота подъема ЭАС на нитях обработанных промышленным замасливателем 4с - 6,6 см (Рисунок 26).

При темтировании достоверно установлено, что замена  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана А-1100 на 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан МЕМО в составе замасливателя 4с существенно ухудшает смачивание и критично препятствует пропитке эпоксиангидридным связующим обработанных нитей из стекла ВМП.

В параллельных экспериментах в то же время на тех же партиях связующего было выполнено тестирование по пропитке ЭАС непрерывных базальтовых нитей БН13-80, обработанных опытными замасливателями 4с различными силанами

В ходе эксперимента установлено, что максимальная начальная скорость пропитки эпоксиангидридным связующим непрерывных базальтовых нитей БН13-80 зафиксирована при обработке волокон составом замасливателя 4с, в котором  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан А-1100 (0,5%) заменен на силилированный полиамидный силан А-1387 в концентрации 0,2%. Высота подъема связующего ЭАС по нитям из базальта с этой опытной замасливающей композицией за первые 15 минут эксперимента составила 5,7 см, что существенно выше высоты подъема связующего по нитям, обработанным промышленным замасливателем 4с.

Незначительно увеличивает начальную скорость пропитки ЭАС обработанных нитей из базальта замена в промышленном замасливателе 4с  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана А-1100 (0,5%) на 3-глицидоксипропил-триметоксисилан GLYMO (0,5%),  $\gamma$ -глицидилоксипропилтриметоксисилан А-187 (0,5%), 3-аминопропилтриэтоксисилан АМЕО (0,5%), а также добавление силилированного полиамидного силана А-1387 (0,1%).

Использование в составе опытной замасливающей композиции 4с вместо  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана А-1100 (0,5%) 3-метакрил-оксипропилтриметоксисилана МЕМО (0,4%) критично замедляет начальную скорость пропитки ЭАС нитей БН13-80. Высота подъема связующего ЭАС по нитям из базальта с композицией, включающей МЕМО (0,4%), за первые 15 минут эксперимента составила 3,6 см. В то же время, высота подъема связующего по нитям, обработанным промышленным замасливателем 4с – 4,8 см.

То есть, замена аminosилана на метакрилсилан в составе замасливателя 4с существенно препятствует смачиванию и началу пропитки эпоксиангидридным связующим обработанных нитей из базальта.

Полное насыщение системы ЭАС для непрерывных базальтовых нитей, обработанных опытными замасливающими композициями с различными силанами, зафиксировано через 60 минут от момента погружения нитей в связующее.

Установлено, что при замене/добавлении в состав замасливателя 4с различных кремнийорганических аппретов наибольшая высота подъема эпоксиангидридного связующего при полном насыщении системы по нитям БН13-80 достигнута при замене  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана А-1100 (0,5%) на  $\gamma$ -глицидилоксипропилтриметоксисилан А-187 (0,5%) и силилированный полиамидный силан А-1387 (0,2%). Высота подъема связующего по нитям за 60 минут эксперимента - 7,7 см, в то же время, высота подъема связующего по нитям, обработанным промышленным замасливателем 4с - 7,1 см.

Замена в составе опытной замасливающей композиции 4с  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана А-1100 (0,5%) на 3-глицидоксипропилтриметоксисилан GLYMO (0,5%) и 3-аминопропилтриэтоксисилан АМЕО (0,5%) практически не меняет пропитываемость эпоксиангидридным связующим нитей из базальта в сравнении с промышленным замасливателем 4с.

Зафиксировано, что введение в состав опытной замасливающей композиции 4с вместо  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана А-1100 (0,5%) 3-ме-такрилоксипропилтриметоксисилана МЕМО в концентрации 0,4% ухудшает пропитку ЭАС обработанных нитей БН13-80.

Установлено, что добавление в состав замасливающей композиции 4с силилированного полиамидного силана А-1387 в концентрации 0,1% существенно препятствует пропитке эпоксиангидридным связующим обработанных этим составом нитей БН13-80. Высота подъема связующего – 5,6 см. В сравнении высота подъема на нитях, обработанных промышленным замасливателем 4с– 7,1 см

Тестирование нитей ВМПС10-80 и БН13-80, обработанных опытными замасливающими композициями с применением различных силанов, выполнялось одновременно на одних и тех же партиях эпоксиангидридного связующего. Представлялось интересным выполнить сравнительный анализ эффективности пропитки ЭАС высокопрочных из стекла ВМП и базальтовых нитей.

Сопоставительное тестирование выявило, что замена  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана А-1100 (0,5%) на силилированный полиамидный силан А-1387 (0,2%) или 3-глицидоксипропилтриметоксисилан GLYMO (0,5%) или  $\gamma$ -глицидилоксипропилтриметоксисилан А-187 (0,5%) незначительно улучшает пропитку эпоксиангидридным связующим как нитей из стекла ВМП, так и базальтовых нитей.

Химический аналог силана А-1100 - 3-аминопропилтриэтоксисилан АМЕО в составе замасливателя 4с практически не меняет характер пропитки эпоксиангидридным связующим и может быть рекомендован как для нитей ВМПС10-80, так и нитей БН13-80.

Установлено, что замена  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана А-1100 (0,5%) на 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан МЕМО в концентрации 0,4% критично препятствует пропитке эпоксиангидридным связующим обработанных нитей из стекла ВМП и базальта.

Добавление силилированного полиамидного силана А-1387 в состав замасливателя 4с по-разному влияет на характер пропитки ЭАС тестируемых нитей. Так, в случае высокопрочных нитей из стекла ВМП пропитка практически идентична, какого-либо существенного влияния на пропитку добавление силана А-1387 в концентрации 0,1% не выявлено.

В то же время, добавление силилированного полиамидного силана А-1387 в концентрации 0,1% в состав замасливателя 4с существенно ухудшает пропитку эпоксиангидридным связующим обработанных нитей из базальта.

Разработчики кремнийорганических аппретов для производства эпоксидных стеклопластиков традиционно рекомендуют использовать amino- и эпоксисодержащие силаны [285]. С 70-х годов в мировой промышленности используются торговые марки монофункциональных силанов. Значительно позже на рынке был представлен полифункциональный силан Silquest А-1387, который также рекомендован разработчиком как потенциальный аппрет для эпоксидных стеклопластиков [110].

Метакрил- и винил содержащие силаны наиболее эффективны для создания винилэфирных и полиэфирных стеклопластиков [267,319].

Сопоставительное тестирование потенциальной возможности использования различных по функциональности кремнийорганических аппретов в замене/добавлении к промышленному замасливателю 4с было впервые выполнено в этой работе. Данные по пропитке эпоксиангидридным связующим тестируемых нитей по усовершенствованной методике хорошо согласуются с рекомендациями разработчиков силанов и подтверждают эффективность пропитки при использовании торговых марок Silquest А-1100, Silquest А-187, Dynasylan АМЕО, Dynasylan GLYMO.

Кремнийорганические аппрету гидрофобизируют поверхность стеклянных волокон, обеспечивая смачивание и пропитку, а также прочностные свойства стеклопластиков как в исходном состоянии, так и после старения под действием влаги и тепла.

Было проведено тестирование всех торговых марок кремнийорганических аппретов в замене/добавлении к основе промышленного замасливателя 4с в микростекло- и базальтопластиках. Из стеклянных и базальтовых волокон, обработанных опытными

замасливающими композициям, и эпоксиангидридного связующего были изготовлены микростеклопластики и микробазальтопластики для исследования влияния замасливающих композиций с использованием различных силанов на прочностные свойства микрокомпозитов. Микростекло- и базальтопластики изготавливали путем пропитки эпоксиангидридным связующим нитей ВМПС10-80 в четыре сложения и БН13-80 в четыре сложения, обработанных опытными замасливающими композициями с использованием различных силанов по таблице 4.17.

Микропластики подвергали испытаниям на разрывную нагрузку в аккредитованном сертификационном центре ИЦ «Питон» АО «НПО Стеклопластик» в соответствии с ГОСТ 6943.10-79 [286].

Результаты испытаний микростекло- и микробазальтопластиков на показатель «разрывная нагрузка нити» ГОСТ 6943.10-79. представлены на рисунке 4.36. (обозначения химической обработки в соответствии с таблицей 4.17.).

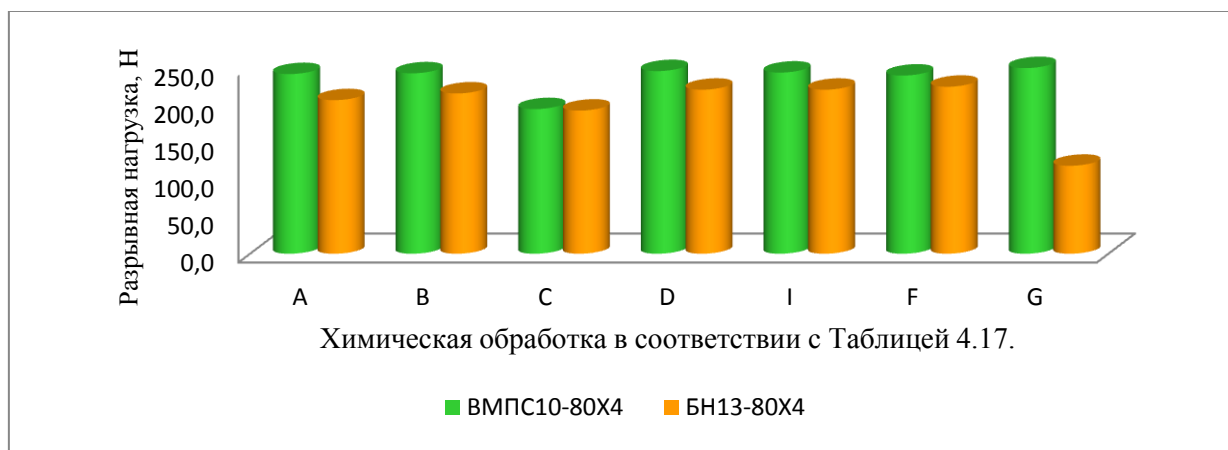


Рисунок 4.36. - Результаты испытаний микростекло- и микробазальтопластиков на показатель «разрывная нагрузка» ГОСТ 6943.10-79

Установлено, что прочностные свойства микростеклопластиков при использовании в составе замасливателя 4с амино- и эпоксисиланов торговых марок Silquest A-1100, Dynasytan АМЕО, Silquest A-187, Dynasytan GLYMO и полиамидного силана торговой марки Silquest A-1387 практически одинаковые.

При введении в рецептуру промышленного замасливателя 4с дополнительно силилированного полиамидного силана Silquest A-1387 в концентрации 0,1% прочность микростеклопластика несколько повышается, достигнув в данном эксперименте значения 24,9 кгс.

При химической обработке нитей ВМПС10-80 опытным составом на основе замасливателя 4с с заменой силана А-1100 на силан Dynasytan MEMO зафиксирован самый низкий уровень прочности микростеклопластика.

Наилучшие прочностные свойства микробазальтопластиков получены при использовании в рецептуре замасливателя 4с вместо амина – эпоксисиланов торговых марок Silquest A-187, Dynasylan GLYMO и полиамидного силана торговой марки Silquest A-1387.

При химической обработке нитей БН13-80 опытным составом на основе замасливателя 4с с заменой силана А-1100 на силан МЕМО получены прочностные свойства существенно ниже, чем при обработке промышленным составом 4с.

Таким образом установлено, что данные по ухудшению пропитки эпоксиангидридным связующим волокнистых материалов в случае обработки поверхности волокон опытным составом на основе 4с, содержащим метакрилоксисилан вместо аminosилана (химическая обработка С в соответствии с таблицей 4.17.), хорошо согласуются с понижением прочностных свойств микропластиков ВМПС10-80х4 - С - ЭАС и БН13-80х4 - С - ЭАС.

Установлено, что добавление силилированного полиамидного силана торговой марки Silquest A-1387 в концентрации 0,1% в состав промышленного замасливателя 4с критично ухудшает прочностные свойства микробазальтопластиков. Это самое низкое значение прочности микропластика БН13-80х4-ХОП-ЭАС (химическая обработка G в соответствии с Таблицей 15), полученное при выполнении всей данной работы – 11,8 кгс.

На основании полученных данных можно предположить, что на поверхности непрерывных базальтовых волокон в случае присутствия первичных аминогрупп силана А-1100 и полиамидных групп силана А-1387 происходит взаимодействие с результирующим снижением функциональности обоих кремнийорганических аппретов.

#### 4.7. Сопоставительное изучение пропитки эпоксиангидридным связующим волокон из стекла ВМП и базальта обработанных лучшими усовершенствованными замасливающими композициями

Наиболее перспективными опытными составами - композициями на основе промышленного замасливателя 4с с добавлением лучших смачивателей (раздел 4.3.), борсодержащих соединений (4.4) и наиболее эффективных силанов (раздел 4.5.) - обработали высокопрочные стеклянные ВМПС10-80 и базальтовые БН13-80 нити с целью тестирования на эффективность пропитки эпоксиангидридным связующим.

Наиболее эффективными смачивателями при пропитке эпоксиангидридным связующим высокопрочных стеклянных нитей ВМПС10-80 проявили себя торговые марки Синтанол БВ, Сульфосид 61 и Феноксол 9/10 БВ в концентрации 0,2% добавленные в стандартную рецептуру замасливателя 4с (Рисунок 4.36.).

Добавление борсодержащих соединений - смачивателя CRODACOR BE LQ-(AP) и борной кислоты к замасливателю 4с - не эффективно для обработки нитей из стекла ВМП по цели исследования.

В ходе экспериментов установлено, что при замене/добавлении в состав замасливателя 4с различных кремнийорганических аппретов наибольшая высота подъема эпоксиангидридного связующего при полном насыщении системы по нитям ВМПС10-80 достигнута при добавлении силилированного полиамидного силана А-1387 в концентрации 0,1% к промышленному составу 4с. Прочностные свойства микропластиков с этой химической обработкой выше уровня прочности микростеклопластиков на стандартном замасливателе 4с (Рисунок 4.34).

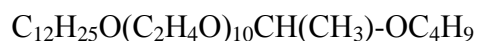
При замене в замасливающей композиции 4с  $\gamma$ -аминопропил-триэтоксисилана А-1100 (0,5%) на  $\gamma$ -глицидилоксипропилтриметоксисиланы торговых марок Silquest А-187 (0,5%) или Silquest GLYMO (0,5%), или 3-аминопропилтриэтоксисилан Dynasylan АМЕО (0,5%) несколько улучшается пропитка эпоксиангидридным связующим обработанных нитей из стекла ВМП (Рисунок 4.36).

Разработка промышленной технологии производства непрерывных стеклянных волокон началась в 1930-х годах. Одновременно началось развитие технологии замасливания и разработка рецептур составов для обработки волокон при формовании из расплава стекол.

Промышленная технология производства базальтовых нитей началась в 1990-х годах. По вопросу замасливания, как правило, стали применять промышленные рецептуры, технологичные для стеклянных волокон.

Выполненное исследование убеждает в необходимости разработки специальных замасливателей для непрерывных базальтовых волокон, так как прямое использование промышленных композиций эффективных для стеклянных нитей, может не позволить получить максимум возможных потребительских свойств при производстве нитей из базальта.

При выполнении данной работы убедительно доказано, что добавление смачивателя Синтанол БВ, представляющего собой композицию неионогенных оксиэтилированных продуктов, не содержащих алкилфенол-этоксилаты, общей формулой



фирмы ОАО «Ивхимпром» к промышленному замасливателю 4с улучшает пропитку эпоксиангидридным связующим как высокопрочных стеклянных так и базальтовых нитей.

Экспериментально установлено, что в случае обработки нитей из стекла ВМП самая эффективная концентрация Синтанола БВ, добавленная к замасливателю 4с - 0,2%. Для

улучшения пропитки базальтовых нитей максимально эффективная концентрация Синтанола БВ - 0,5%

В ходе эксперимента (Рисунок 4.36.) установлено, что при замене/добавлении в состав замасливателя 4с (обозначение А по Таблице 4.17.) различных кремнийорганических аппретов наибольшая высота подъема эпоксиангидридного связующего при полном насыщении системы по нитям ВМПС10-80 достигнута при добавлении к промышленному замасливателю 4с силилированного полиамидного силана Silquest A-1387 в концентрации 0,1% (обозначение G по Таблице 4.17.). Прочностные свойства микростеклопластиков при этой химической обработке нитей наивысшие в эксперименте по тестированию силанов (Рисунок 4.37).

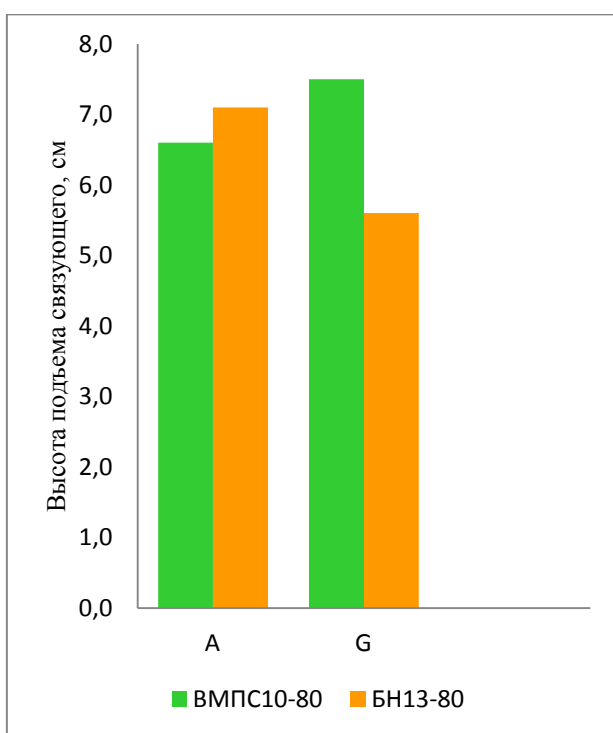


Рисунок 4.37 – Результаты исследования пропитки ЭАС нитей, обработанных замасливающими композициями А и G за 60 минут эксперимента

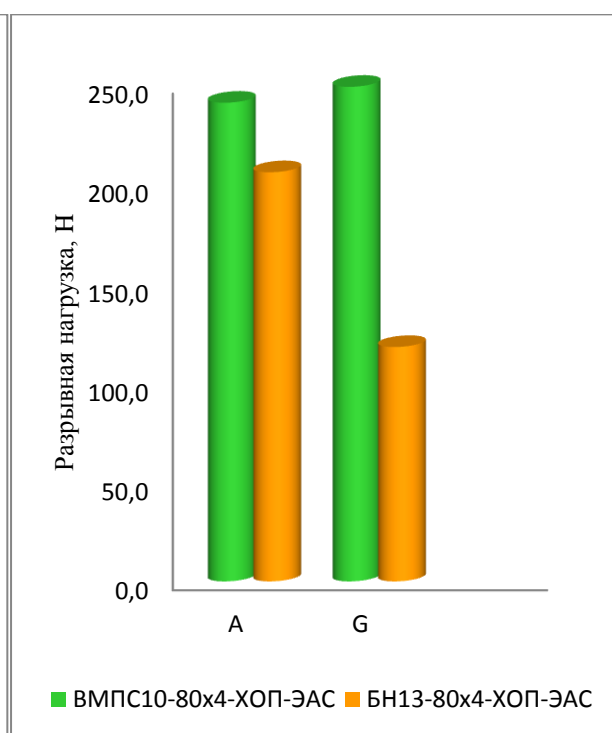


Рисунок 4.38 – Прочностные свойства микростекло- и микробазальтопластиков на основе ЭАС и нитей обработанных замасливающими композициями А и G

Эта же опытная замасливающая композиция (обозначение G) выявила существенное ухудшение пропитки эпоксиангидридным связующим обработанных нитей из базальта и критичное снижение прочностных свойств микробазальтопластиков (Рисунок 4.38.).

Для подтверждения эффективности пропитки и оценки воспроизводимости результатов по всему эксперименту было выполнено сопоставительное тестирование



стеклонитей и базальтовых нитей, обработанных лучшими опытными замасливающими композициями, содержащими смачиватели или силаны.

Образцы нитей ВМПС10-80, выработанных на воде, обрабатывали лучшими опытными замасливающими композициями на основе 4с с добавлением смачивателей Синтанол БВ, Сульфосид 61, Феноксол 9/10 БВ и с заменой/добавлением силанов Dynasylan АМЕО, Silquest А-187, Silquest А-1387.

Образцы нитей БН13-80, выработанных на воде, обрабатывали лучшими опытными замасливающими композициями на основе 4с с добавлением смачивателей Синтанол БВ и CRODACOR BE-LQ-(AP) или силанов Dynasylan АМЕО, Silquest А-187, Silquest А-1387.

Таким образом, были получены опытные образцы нитей из стекла ВМП и базальта, одновременно обработанные лучшими опытными замасливающими композициями по всему эксперименту по главе 4.

Была оценена эффективность пропитки эпоксиангидридным связующим этих опытных нитей. Стеклонити тестировали по усовершенствованной методике с качественной новизной, включающей отверждение связующего после определенного интервала пропитки.

Для наибольшей достоверности результатов тестировали одновременно по 5 нитей с одной и той же химической обработкой поверхности. Сопоставительное тестирование выполняли дважды.

Результаты пропитки эпоксиангидридным связующим ВМПС10-80 и БН13-80 нитей, обработанных итоговыми лучшими опытными замасливающими композициями представлены в таблице 4.18.

Таблица 4.18. - Результаты исследования пропитки ЭАС стеклонитей ВМПС10-80 и базальтовых нитей БН13-80, обработанных лучшими опытными замасливающими композициями.

*	Химическая обработка нити (ХОП)	Высота подъема связующего, h, см, время, мин			
		ВМПС10-80		БН13-80	
		15	60	15	60
α	4с	4,6	6,6	4,9	7,2
β	4с + Синтанол БВ (0,2%)	6,1	7,9	-	-
γ	4с + Синтанол БВ (0,5%)	-	-	5,5	7,3
δ	4с + Сульфосид 61 (0,2%)	5,1	6,7	-	-
ε	4с + Феноксол 9/10 БВ (0,2%)	5,7	6,9	-	-
ζ	4с + CRODACOR BE (0,01%)	-	-	5,0	7,1

η	4с (без 0,5% А-1100) + 0,5% АМЕО	4,5	6,8	5,2	7,2
θ	4с (без 0,5% А-1100) + 0,5% А-187	5,2	7,3	5,4	7,3
ι	4с (без 0,5% А-1100) + 0,2% А-1387	6,0	7,1	4,7	7,6
κ	4с + 0,1% А-1387	5,5	8,1	-	-

\* - обозначение ХОП

Выполненное тестирование позволяет сделать вывод, что введение смачивателей в состав промышленного замасливателя 4с увеличивает начальную скорость пропитки эпоксиангидридным связующим нитей из стекла и базальта.

Замена  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана Silquest А-1100 в промышленном замасливателе 4с на химический аналог торговой марки Dynasylan АМЕО не существенно влияет на пропитку эпоксиангидридным связующим обработанных стеклянных и базальтовых нитей.

Замена  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана Silquest А-1100 в промышленном замасливателе 4с на эпоксисилан торговой марки Silquest А-187 несколько улучшает пропитку эпоксиангидридным связующим как стеклянных, так и базальтовых нитей.

Представлялось значимым на основе лучших нитей и эпоксиангидридного связующего сопоставить эффективность при пропитке по высоте капиллярного поднятия связующего с прочностными свойствами микропластиков.

Из стеклянных и базальтовых нитей, обработанных лучшими замасливающими композициями, и эпоксиангидридного связующего были изготовлены микростеклопластики и микробазальтопластики для исследования влияния замасливающих композиций на прочностные свойства микрокомпозитов (рис. 4.39. и 4.40)

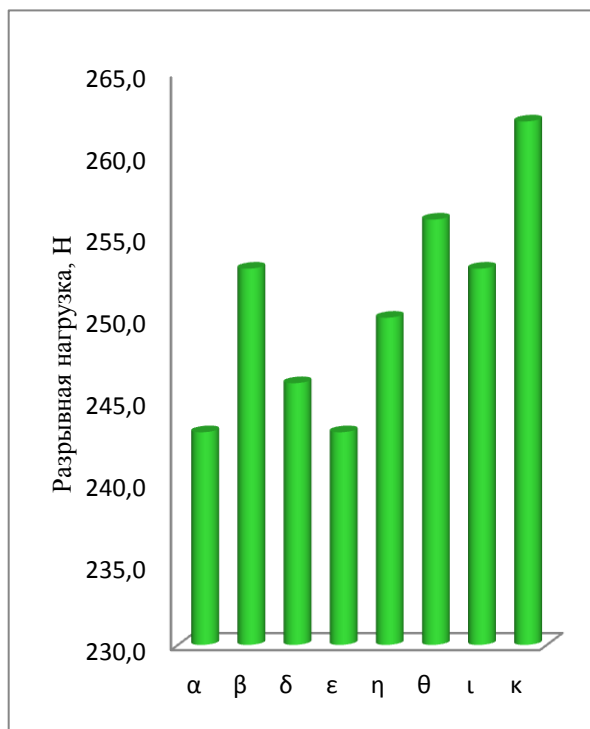


Рисунок 4.39. – Результаты испытаний микропластиков VMPC10-80x4-XOP-ЭАС на показатель «разрывная нагрузка» ГОСТ 6943.10-79 с использованием луч ших замасливателей

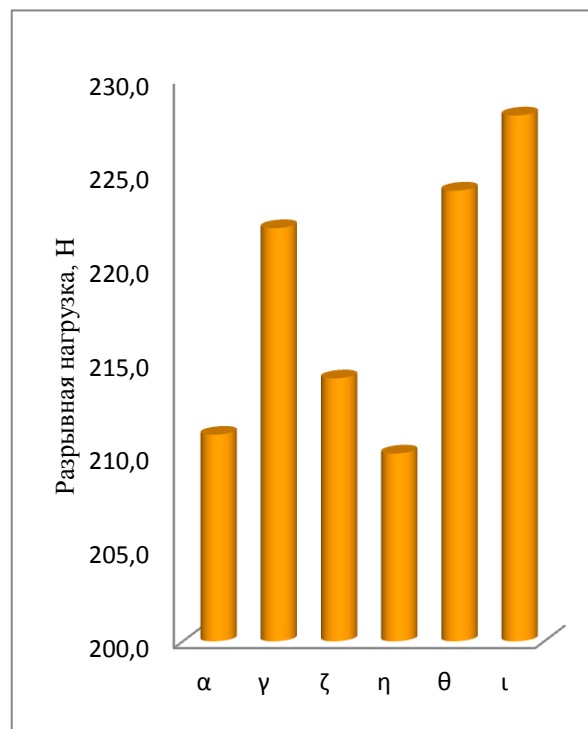


Рисунок 4.40 – Результаты испытаний микропластиков BN13-80x4-XOP-ЭАС на показатель «разрывная нагрузка» ГОСТ 6943.10-79 с использованием лучших замасливателей

Микропластики, изготовленные на основе высокопрочных стеклянных нитей, обработанных замасливающей композицией 4с с добавлением Синтанола БВ  $-C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{10}CH(CH_3)-OS_4H_9$  в концентрации 0,2%, имеют наивысшие прочностные свойства в группе микростеклопластиков VMPC10-80x4-XOP-ЭАС, модифицированных путем добавления ПАВ в качестве смачивателей.

Микростеклопластики, изготовленные на основе ЭАС и волокон VMPC, обработанных замасливающей композицией 4с с добавлением Сульфосида 61- $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3HN(C_2H_4OH)_3$ , где  $n = 10 \div 14$  - в концентрации 0,2% являются прозрачными и имеют прочностные свойства на уровне микропластика VMPC 10-80x4-4с-ЭАС.

Установлено, что прочностные свойства микростеклопластиков при использовании  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана торговой марки Silquest A-1100 и химического аналога 3-аминопропилтриметоксисилана торговой марки Dynasylan АМЕО находятся на одном уровне.

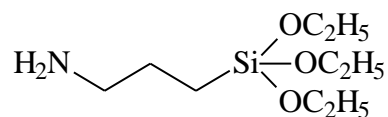


Рисунок 4.41. 3-аминопропилтриэтоксисилан

Повышаются прочностные свойства микростеклопластиков при использовании в рецептуре замасливателя 4с вместо аminosилана –  $\gamma$ - глицидоксипропилтриметоксисилана торговой марки Silquest A-187 в концентрации 0,5%.

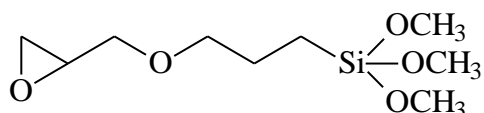


Рисунок 4.42. 3-глицидоксипропилтриметоксисилан

При введении в рецептуру 4с дополнительно силилированного полиамидного силана торговой марки Silquest A-1387 в концентрации 0,1% получен самый высокий уровень прочности микростеклопластика ВМПС 10-80x4-к-ЭАС - 262 Н.

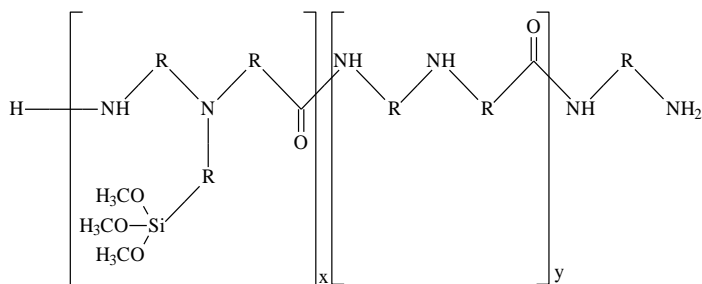


Рисунок 4.43. Полифункциональный силан Silquest A-1387

При введении в рецептуру 4с вместо  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана Silquest A-1100 силана торговой марки Silquest A-1387 в концентрации 0,2% получен самый высокий уровень прочности микробазальтопластика БН13-80x4-г-ЭАС - 228 Н.

Повышаются прочностные свойства модельных микробазальтопластиков при использовании в рецептуре замасливателя 4с вместо аminosилана –  $\gamma$ - глицидоксипропилтриметоксисилана торговой марки Silquest A-187 в концентрации 0,5%.

Микробазальтопластики, изготовленные на основе базальтовых волокон, обработанных замасливающей композицией 4с с добавлением Синтанола БВ в концентрации 0,5% имеют прочностные свойства выше уровня прочности микропластика БН13-80x4-4с-ЭАС.

Анализ полученных данных убеждает, что результаты пропитки эпоксигидридным связующим высокопрочных стеклянных и базальтовых нитей по усовершенствованной методике оценки пропитки по высоте капиллярного поднятия связующего хорошо коррелируют с прочностными свойствами микропластиков.

В ходе выполненного сравнительного анализа установлено, что прочностные характеристики микростеклопластиков, изготовленных на основе эпоксиангидридного связующего и высокопрочных стеклянных нитей ВМПС10-80х4-ХОП-ЭАС на 20 – 40 Ньютон выше уровня прочности микробазальтопластиков БН13-80х4-ХОП-ЭАС, изготовленных с применением лучших замасливающих композиций (Рисунок 4.44.).

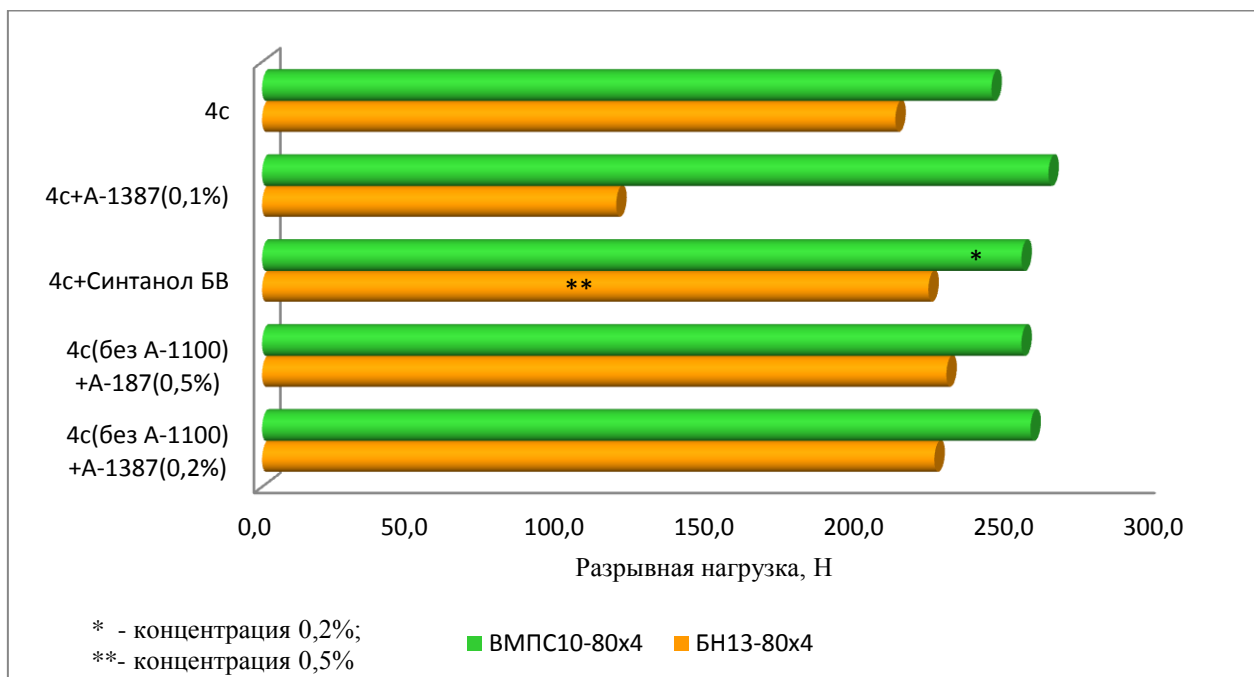


Рисунок 4.44. – Прочностные свойства микропластиков ВМПС10-80х4-ХОП-ЭАС и БН13-80х4-ХОП-ЭАС, изготовленных с использованием одних и тех же замасливающих композиций

Выполненный комплекс тестирования по совершенствованию промышленного замасливателя 4с с целью улучшения пропитки эпоксиангидридным связующим высокопрочных стеклянных и непрерывных базальтовых нитей доказал эффективность введения в рецептуру промышленного замасливателя 4с смачивателя торговой марки Синтанол БВ (ОАО «Ивхимпром Россия»), замену аminosилана на кремнийорганические глицидокси- аппреты (торговые марки Silquest А-187 и Glymo) или добавление торговой марки полифункционального силана Silquest А-1387 (Momentive Specialty Chemicals США).

Для высокопрочных стеклянных нитей максимальная эффективность пропитки эпоксиангидридным связующим достигнута при введении в рецептуру замасливателя 4с силилированного полиамидного силана Silquest А-1387.

Положительные результаты исследований по главе 4 позволили разработать замасливатель №4см, который был промышленно внедрен в АО «НПО Стеклопластик» для производства высокопрочных высокомодульных типа ВМП крученых нитей и

комбинированных арамид-стекло органостеклотканей марок Т-42(СВМ), ТСА-3 и ТСП-3. Соотношение нитей арамид : стекло в ткани Т-42(СВМ) – 1:1.5. Для органостеклотканей ТСА-3 и ТСП-3 соотношение арамидных нитей и стеклянных соответственно 1:2. Армирование этими волокнистыми материалами эпоксидного связующего ЭДН-1У позволило АО «ЦНИИСМ» создать органостеклопластик с уникальными свойствами: при увеличении плотности композита на 6-8% повышение предела прочности при сдвиге составило 18-31%, предел прочности на сжатие вырос на 40-42%. Этот органостеклопластик может быть материалом для новейших силовых конструкций [250].

## ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА НОВЫХ ВОДНЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЭМУЛЬГАТОРОВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ АРМИРУЮЩИХ ВОЛОКОН

### 5.1. Анализ Российского рынка производителей эмульгаторов для диспергирования эпоксидно-диановых смол в воде

Для придания совместимости компонентнов и обеспечения монолитности эпоксидного композита, в составах для химической обработки поверхности волокон эффективно использование водных дисперсий эпоксидных смол [112,287].

При выполнении работы была впервые получена стабильная эпоксидная дисперсия на основе смолы ЭД-20 для использования в составах для обработки стеклянных волокон. Способ получения эпоксидной дисперсии с высокой коллоидно-химической устойчивостью защищен в патенте фирмы «НПО Стеклопластик» [113].

Технический результат заключается в прямом эмульгировании эпоксидной смолы в воде с помощью водорастворимого сополимера окиси этилена и окиси пропилена, блокированного диизоцианатом при следующем соотношении компонентов: эпоксидная смола 25-0,6 мас.%, эмульгатор 70-1,5 мас.%, вода – остальное. Кроме того, для увеличения стабильности эпоксидных смол дисперсия может дополнительно содержать полиэтиленгликоль в количестве 0,5-10 мас.%.

Эпоксидно-диановый полимер обеспечивает адгезионную связь замасливающих композиций со связующими на основе реакто- и термопластичных смол; блок-сополимер окиси этилена и окиси пропилена повышает стабильность дисперсий на основе эпоксидных смол.

Сочетание компонентов обеспечивает простой способ и низкую энергоемкость приготовления дисперсии – комнатная температура, скорость перемешивания 55 об/мин; высокую стабильность как концентрированных, так и разбавленных дисперсий; хорошую технологичность замасливающих композиций с применением этих дисперсий; получение стекломатериалов высокого качества.

Стабильная эпоксидная дисперсия получена при следующем соотношении компонентов:

Эпоксидная смола	0,6-25,0 % масс.
Продукт взаимодействия гидроксилсодержащего сополимера окиси этилена и окиси пропилена и диизоцианата	1,5-70,0 %масс.
Вода	Остальное

Торговая марка по изобретению – дисперсия ЭДСВ-95. Дисперсия производится в АО "НПО Стеклопластик" по ТУ 6-48-131-95 [263] начиная с 1995 года. Дисперсия предназначена для использования в качестве основного компонента замазливателей для выработки непрерывных стеклянных и базальтовых волокон и эффективной переработки их в армирующие волокнистые материалы. Применяется на заводах РФ и в Республике Беларусь [274-276, 290] (Приложение А-Ж).

Дисперсия ЭДСВ успешно опробована в качестве основного пленкообразующего в аппарате для углеродных волокон [289].

Дисперсия ЭДСВ-95 нелетучая, негорючая высоковязкая жидкость без запаха, легко разбавляемая водой до низких концентраций. По заключению № 27 НИИ медицины труда РАМП от 17.10.1995г. отнесена к 4 классу опасности. Санитарно-эпидемиологическим заключением № 77.01.225.П.23046.10.3 от 08.10.2003 Государственной СЭС Российской Федерации разрешено производство, применение и реализация новых видов продукции на основе дисперсии ЭДСВ-95 [239](Приложение В, Г).

. Хранится в складских помещениях при температуре не выше 40°C. Гарантийный срок хранения 12 месяцев со дня изготовления.

На основе дисперсии ЭДСВ-95 за последние 25 лет произведен широкий ассортимент армирующих волокнистых материалов и выпущено на их основе много тонн конструкций и изделий из эпоксидных композитов соответствующих на сегодняшний день задачам современного развития композитов[281,326] Приложение (Е, Ж).

На настоящий момент совершенствование промышленных технологий формования полимерных композитов ставит новые требования к поверхностной обработке армирующих непрерывных волокон. В том числе увеличение скорости формования композитов на скоростных линиях выдвигает требования к замазливателю по интенсификации пропитки, то есть применительно и к пленкообразующему компоненту.

Разработка новых типов эпоксидсодержащих пленкообразователей является актуальной научно-технической проблемой [313].

Для экологической безопасности и промышленной санитарии составы для обработки армирующих волокон представляют собой, в подавляющем большинстве случаев, водные композиции.

Эпоксидно-диановые смолы используются в замазливателях и аппаратах для армирования волокнистых материалов в виде водных эмульсий (дисперсий). Разработка способов получения эмульсий эпоксидных смол является комплексной наукоемкой технологией [266].



В главе 1 часть 2 проанализированы литературно-патентные источники по составам для обработки стеклянных волокон, описывающие или упоминающие способы получения эмульсий эпоксидных смол.

На основе анализа литературно-патентных источников сделаны следующие вывод: поверхностно – активные вещества (ПАВ) для получения водных эмульсий эпоксидных смол – эмульгаторы – принадлежат к определенным классам химических соединений и представляют собой оксиэтилированные или аминоксодержащие соединения, в большинстве случаев неионогенные ПАВ с гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) 14-27.

В отечественной химической и нефтехимической промышленности выпускаются в настоящее время торговые марки ПАВ вышеперечисленных свойств потенциально эффективные в качестве эмульгаторов эпоксидно-диановых смол в воде ( таблица 5.1).

Таблица 5.1. Сырьевая база российских эмульгаторов потенциально эффективных для эмульгирования эпоксидных смол

Химический класс поверхностно-активного вещества (эмульгатора)	Торговая марка ПАВ	Назначение продукта	Производитель
Производные алкилфенолов	Неонол АФ 9-4, Неонол АФ 9-6, Неонол АФ 9-8, Неонол АФ 9-9, Неонол АФ 9-5, Неонол АФ 9-10, Неонол АФ 9-12	Используют в качестве активной основы для моющих средств и текстильно-вспомогательных продуктов	ПАО «Нефтекамскнефтехим» Татарстан, г.Нижнекамск, тел.(8555) 37-70-65 e-mail: sales@nknh.ru
	Вспомогательные вещества ОП-7 и ОП-10	Смачивающие и эмульгирующие ПАВ в химической, текстильной и других отраслях промышленности	ООО «Синтез-ОКА» г.Дзержинск (Нижегородская обл.) тел.8(8313) 27-25-24 e-mail: sales@sintez-oka.ru
	Эмульгатор ОП-4	Эмульгаторы для	ООО НПО «Карбохим»
	Вспомогательные	производства	г.Дзержинск (Нижегородская

	вещества ОП-7 и ОП-10	синтетических моющих средств	обл.) тел.8(831) 260-03-11
	Карбоксипав АФ 6.90	Эмульгатор, смачиватель с низким пенообразованием	НПО «НИИПАВ» г.Волгодонск (Ростовская обл.) тел.(8639) 24-31-04 e-mail: marketing@niipav.ru
	Синтанол БВ	Для отделки тканей	ОАО «ИВХИМПРОМ» г.Иваново тел./факс: (4932) 57-01-10 e-mail: borodulina@ivchimprom.ru
	Феноксол 9/510	Диспергатор для получения высококонцентрирова нных тонкодисперсных пигментных паст для текстильной промышленности	ГНЦ «НИОПИК» г.Долгопрудный тел.8(495) 408-81-66 e-mail: zavod-lixach7@mail.ru marketing@niopik.ru
	Синтанол АЛМ-1 Синтанол АЛМ-2 Синтанол АЛМ-3 Синтанол АЛМ-7 Синтанол АЛМ-10 Синтанол АЛМ-12 Синтанол ДС-10	Используют для производства синтетических моющих средств	ООО «Химлайт» г.Дзержинск (Нижегородская обл.) тел. +7-910-394-76-13
	Стеарокс 920 Стеарокс 6	Используют при производстве химических волокон в качестве эмульгатора	ОАО ПО «ТОС» г.Долгопрудный тел. 8(499) 557-05-35 e-mail: info@toshim.ru
	Синтанол АЛМ 2 Синтанол АЛМ 8	Используют в качестве эмульгатора	

	Синтанол АЛМ 10	при производстве синтетических моющих средств	
	Олеокс 5 Олеокс 7	Используют в составе различных авиважных препаратов	
Аминосодержащие соединения, в том числе амиды и имидазолины	Норамид марки А Норамид марки Б	Используют при производстве шампуней и моющих средств	ООО «Завод синтанолов» (НОРКЕМ) г.Н.Новгород тел. 8(831) 272-88-63 доб. 170 e-mail: mail@norchem.ru
	Катамин АБ	Эмульгатор	ООО «Скоропусковский синтез» Сергиево-Посадский р-н тел. 8(495) 748-79-03 доб. 112 e-mail: info@ssintez.ru
	Окись алкилдиметиламина	Применяют в составах синтетических моющих средств	
	Кокамид ДЭА	Применяется в составах косметических композиций	
	Эмультал	Эмульгатор для приготовления высококонцентрированных инвертных эмульсий при бурении скважин	ОАО «ИВХИМПРОМ» г.Иваново тел./факс: (4932) 57-01-10 e-mail: borodulina@ivchimprom.ru
	Эмульгатор ОК ПГТ	Эмульгатор при приготовлении эмульсий	
	Эмульгатор ИНС-6	Для получения эмульсий	
	Олеиламидопропилдиметиламин	Применяется при производстве ПАВ для бытовой химии	НПО «НИИПАВ» г.Волгодонск (Ростовская обл.) тел.(8639) 24-31-04 e-mail: marketing@niipav.ru
	Кокамидопропилдиметиламин		

	Имидазолины – на сегодняшний день производство остановлено	Мягчители, эмульгаторы для различных сред	
	Ацетам С.70	Эмульгатор	
	Синтамид-5К	Смачивающее и эмульгирующее вещество, компонент различных технических моющих средств	ООО «Синтез-ОКА» г.Дзержинск (Нижегородская обл.) тел.8(8313) 27-25-24 e-mail: sales@sintez-oka.ru
	«Дорос-ЭМ»	Используют для приготовления катионных битумных эмульсий	ООО «Дорос» г.Ярославль тел. 8(485) 292-07-28 e-mail: doros2000@yandex.ru
Моностеараты и моноолеаты	Стенор 20	Эмульгаторы для моющих и очищающих средств в текстильной промышленности	ООО «Завод синтанолов» (НОРКЕМ) г.Н.Новгород тел. 8(831) 272-88-63 доб. 170 e-mail: mail@norchem.ru
	Стенор 80		
	Твин-80	Используют в составах косметических препаратов в качестве эмульгатора	ОАО ПО «ТОС» г.Долгопрудный тел. 8(499) 557-05-35 e-mail: info@toshim.ru
Блок-сополимеры окиси этилена и окиси пропилена	Лапрол 5003-2Б-10, Лапрол 6003-2Б-18, Полиэфир простой ПП-4003-2-16, Полиэфир простой ПП-5503-2-16	Лапролы и Полиэфиры используют для получения полиуретановых олигомеров	ПАО «Нефтекамскнефтехим» Татарстан, г.Нижнекамск, тел.(8555) 37-70-65 e-mail: sales@nknh.ru
	Лапрол ЭС-564,	Области применения	ООО ПО «Химпром»

	Лапрол 502, Лапрол 503, Лапрол 373, Лапрол 5003-2- Б10, Полиэфир 6003- ДЭ	полиэфиров: производство волокон, тары, пленок, лакокрасочных материалов, покрытий, оргстекла, композиционных материалов, полиуретанов, в качестве пластификаторов	г. Кемерово тел. (3842) 57-06-07
	Эмукол-268  Эмукол-168	В фармацевтической и косметической промышленности в качестве эмульгатора	ГНЦ «НИОПИК» г. Долгопрудный тел. 8(495) 408-81-66 e-mail: zavod-lixach7@mail.ru marketing@niopik.ru
	Лапрол 373, Лапрол 502, Лапрол ЭС-564, Лапрол 503, Лапрол 5003-2- Б10, Лапрол 5003-2-15, Лапрол 2502-ОЖ	Используют для получения эластичных пенополиуретанов	ООО НПП «Макромер» г. Владимир тел. (4922) 32-31-06 e-mail: danilova@makromer.ru
	Проксанол цл-3 – на сегодняшний день производство остановлено	ПАВ, применяется для обработки синтетических нитей	ООО "ЛИРСОТ" г. Мытищи, тел. 8 (495) 609-63-07 e-mail: lirsot@mail.ru
	Алкенилянтарный ангидрид (АЯА)	Сырье для производства различных химических продуктов,	ЗАО НПП «Алтайспецпродукт» г. Бийск тел./факс (3854) 30-66-18 e-mail: asp@altsp.ru

		используют в качестве эмульгаторов и диспергаторов	
Полиоксиалкиленгликоли и их эфиры	ПЭГ-1500, ПЭГ-2000, ПЭГ-4000, ПЭГ-6000, ПЭГ-8000	Используются в фармакологии, в косметологии, в производстве моющих средств, в текстильной и каучуковой отраслях промышленности	ООО «Завод синтанолов» (НОРКЕМ) г.Н.Новгород тел. 8(831) 272-88-63 доб. 170 e-mail: mail@norchem.ru
	ПЭГ-200, ПЭГ-300, ПЭГ-400, ПЭГ-600, ПЭГ-4000	Используют химической, текстильной, каучуковой промышленности	ПАО «Нефтекамскнефтехим» Татарстан, г.Нижнекамск, тел.(8555) 37-70-65 e-mail: sales@nknh.ru
	Оксифос Б-1	Используют химической промышленности в производстве моющих средств технического и бытового назначения в качестве антиадгезионной добавки	ПАО «Химпром» Чувашская Республика, г. Новочебоксарск тел. +7 (8352) 73-50-10 e-mail: himprom@himprom.com, himprom@chtt.ru
Анионные ПАВ	Лауретсульфат натрия Линейная алкилбензолсульфокислота Лаурилсульфат натрия	Используют при производстве синтетических моющих средств	ООО «Завод синтанолов» (НОРКЕМ) г.Н.Новгород тел. 8(831) 272-88-63 доб. 170 e-mail: mail@norchem.ru
	Эмульгатор ЭП	Используется как эмульгатор для	ОАО «ИВХИМПРОМ» г.Иваново

		производства высокодисперсных эмульсионных полимеров	тел./факс: (4932) 57-01-10 e-mail: borodulina@ivchimprom.ru
	Эмульгатор СК-2 и СК-2 концентрат	Смачиватель, стабилизатор, эмульгатор для получения эмульсионных полимеров	
	Стабилизатор- эмульгатор «Каскад-СЭП»	Для получения и стабилизации обратных эмульсий высококонцентрирова нных растворов солей (нитратов) в минеральном масле и других эмульсий	
	Натрий алкилсульфаты	Используют в качестве основы в производстве синтетических моющих средств	
	Велан	Используют для обработки природных и синтетических волокон	

## **5.2 Разработка стабильных водных дисперсий эпоксидно-диановых смол с использованием различных эмульгаторов**

### **5.2.1. Исследование оксиэтилированных алкилфенолов в качестве эмульгаторов эпоксидной смолы ЭД-20 для получения стабильных водных дисперсий**

Изучение возможности применения оксиэтилированных алкилфенолов в качестве эмульгаторов эпоксидной смолы ЭД-20 выполнено в соответствии с выводами литературно-патентного анализа.

Одна из главных задач при разработке водных эмульсий смол – обеспечение их агрегативной устойчивости при хранении, транспортировке и нанесении на поверхность армирующих волокон путем рационального выбора типа эмульгатора и стабилизатора и количественно массового соотношения компонентов. В качестве эмульгаторов для производства стабильных дисперсий используют неионные, анионные, катионоактивные ПАВ. Отмечено, что эффективность применения ПАВ определяется поверхностной и адсорбционной активностью на границах раздела фаз и характеризуется гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ). Применение неионных ПАВ, большинство из которых являются нетоксичными и биоразлагаемыми веществами, представляет особый интерес для эмульсий промышленного производства [302].

Мировые производители непрерывных стеклянных волокон в качестве пленкообразователей в композициях замасливателей используют следующие торговые формы водных дисперсий на основе эпоксидных смол:

- фирма АО «НПО Стеклопластик» выпускает водную дисперсию торговой марки ЭДСВ-95 на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 по ГОСТ 10587-84 без применения органических растворителей,
- фирма Hexion Specialty Chemicals выпускает следующие торговые марки водных дисперсий Epi-Rez 3510-W-60, 3520-WY-55, 3540-WY-55, 35201, 3515-W-60 и RSW-3952 на основе жидких, полутвердых и твердых эпоксидных смол с эпоксидным эквивалентом 220-260,
- фирма DSM выпускает дисперсии торговых марок Neoxil 965 и Neoxil 962 на основе жидких эпоксидных смол,
- фирма Dow Chemical выпускает дисперсии торговых марок XZ 92598.00, 92533.00, 92546.00 на основе жидких и твердых эпоксидных смол с эпоксидным эквивалентом 194-500 и на основе эпоксиноволачной смолы с эпоксидным эквивалентом 184-204,



- фирма Owens Corning выпускает дисперсию торговой марки AD-502 на основе эпоксидной смолы DER 337.

Композиции получают эмульгированием эпоксидно-диановых смол в воде с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ) [302].

Выделяют два основных класса ПАВ, которые различаются характером адсорбции и механизмом стабилизации дисперсных систем [292].

К первому классу относятся низкомолекулярные соединения дифильного строения – гидрофильная часть молекулы или «голова» и гидрофобная часть молекулы или «хвост». В качестве гидрофильных групп обычно выступают полярные группы (рис. 5.1):

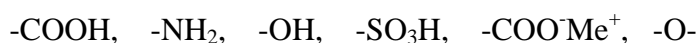


Рис.5.1 Гидрофильные группы в молекулах ПАВ

Гидрофобная часть представляет собой алифатическую цепь, иногда включающую и ароматическую группу (рис. 5.2):



Рис.5.2 Гидрофобные группы в молекулах ПАВ

В зависимости от количества гидрофильной и гидрофобной части вещество будет растворяться в полярной (вода) или неполярной фазе. В общем случае межфазный слой в дисперсии представляет собой один ряд молекул, обращенных своей полярной частью к полярному растворителю, неполярной – внутрь эмульгируемого гидрофобного вещества[291].

Поверхностно-активные вещества первого класса на границе вода-масло расположены в виде частокола – гидрофильная часть находится в воде, гидрофобная обращена к смоле.

К первому классу поверхностно-активных веществ относят спирты общей формулы  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ , органические кислоты общей формулы  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$  и их соли, мыла (например, стеарат натрия), сульфокислоты и их соли (например, додецилсульфат натрия), соли аммониевых оснований и другие.

Жирные кислоты и спирты с числом атомов углерода в молекуле менее 8 не являются эффективными эмульгаторами в водной среде. Наилучшей эмульгирующей способностью обладают ПАВ, содержащие от 10 до 18 атомов углерода в молекуле. При дальнейшем увеличении количества звеньев в углеродной цепи наблюдается снижение эмульгирующей способности.

Поверхностно-активные вещества второго класса или высокомолекулярные ПАВ имеют более сложное расположение на межфазной границе. Их расположение определяется концентрацией ПАВ – при низкой концентрации молекулы расположены горизонтально, при

увеличении концентрации ПАВ ориентация молекул стремится к вертикальной [288].

Ко второму классу поверхностно-активных веществ относят природные высокомолекулярные соединения и их химические модификации, а также синтетические полимерные вещества. Эмульгаторы второго класса содержат более одной гидрофильной или более одной гидрофобной группы, равномерно распределенных по всей длине полимерной цепи.

Примерами высокомолекулярных ПАВ могут служить поливиниловый спирт и его производные, метилцеллюлоза и её производные, желатин, казеин, полиакриламид и т. д. [288].

Высокомолекулярные ПАВ относят к эффективным стабилизаторам эмульсий. Это связано с тем, что структура их на поверхности иная, чем дифильных низкомолекулярных эмульгаторов. Из-за большего количества гидрофильных и гидрофобных групп каждая молекула адсорбируется на поверхности во многих точках и поэтому прочно удерживается.

Адсорбция высокомолекулярных ПАВ является, как правило, необратимым процессом, в отличие от адсорбции низкомолекулярных ПАВ [288].

Для стабилизации единицы межфазной поверхности водных эмульсий с помощью высокомолекулярных соединений требуется значительно большее количество ПАВ. Диспергируются же фазы с помощью эмульгаторов второго класса лучше вследствие более значительного понижения поверхностного натяжения. Водные эмульсии при этом получаются, как правило, значительно стабильнее [292].

Для оценки эффективности применения ПАВ широко используют термин гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), который представляет собой соотношение гидрофильных и гидрофобных групп.

Преобладание гидрофильных групп обеспечивает хорошую растворимость молекул ПАВ в воде. Эффективному действию ПАВ соответствует сбалансированность гидрофильной и гидрофобной части молекулы эмульгатора.

Существует несколько методов определения ГЛБ, среди которых наиболее часто используют метод Гриффина[3].

Метод Гриффина основан на избирательной способности ПАВ к стабилизации прямых (масло в воде) или обратных (вода в масле) эмульсий.

Для расчета ГЛБ оксиэтилированных алкилфенолов и спиртов была предложена следующая формула :

$$\text{ГЛБ} = \frac{44 \times n}{5 \times M} \times 100\% \quad (1)$$

где  $M$  – молекулярная масса ПАВ, 44 – молекулярная масса одной группы окиси этилена,  $n$  – степень этоксилирования.

В качестве эффективных неионогенных поверхностно-активных веществ 1 класса известны этоксилированные моноалкилфенолы – продукты взаимодействия алкилфенола и этиленоксида.

Этоксилированные моноалкилфенолы применяют в качестве антистатиков, смачивателей, деэмульгаторов нефтяных эмульсий, в качестве компонентов технических моющих средств, в качестве сырья для синтеза органических форм и в качестве текстильно-вспомогательных продуктов.

Этоксилированные моноалкилфенолы описаны или упомянуты в литературно-патентных источниках по обработке стеклянных волокон под такими названиями, как алкилфеноксиполиалкиленоксиалканола, арилполиэфирные спирты, алкилполиэтиленгликолевые эфиры, октилфеноксиполиэтиленоксиэтанола, алкилфеноксиполиэтоксиэтанола [279,280,302,303], общую формулу которых можно представить в следующем виде (рис. 5.3).

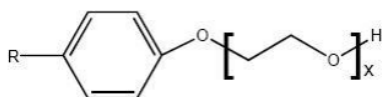


Рис.5.3 Общая формула этоксилированных моноалкилфенолов

Алкильный радикал  $R$  представляет собой группу, имеющую от 5 до 10 атомов углерода, чаще всего от 8 до 9 атомов углерода. Степень этоксилирования –  $x$  – принимает значения от 1,5 до 70.

В России предприятие ПАО «Нижекамскнефтехим» выпускает  $n$ -изононил оксиэтилированные моноалкилфенолы торговых марок Неонол АФ 9-4, АФ 9-6, АФ 9-8, АФ 9-9, АФ 9-10, АФ 9-12, АФБ 10, АФБ 12. Данные торговые формы представляют собой оксиэтилированные моноалкилфенолы на основе тримеров пропилена со степенью оксиэтилирования от 4 до 12. Расчетный показатель ГЛБ принимает значение от 8,5 до 14 [300].

Этоксилированные алкилфенолы торговой марки Igepal CO X фирмы Rhodia представляют собой оксиэтилированные нонилфенолы. Алкилфенолы торговой марки Igepal SA X этой же фирмы представляют собой оксиэтилированные октилфенолы. Степень оксиэтилирования алкилфенолов данных торговых марок принимает значения от 1,5 до 100 и значение ГЛБ от 4,5 до 20 [298].

Фирма Dow Chemical промышленно выпускает оксиэтилированные алкилфенолы двух торговых марок. Алкилфенолы торговой марки Triton X представляют собой

оксиэтилированные октилфенолы, алкилфенолы торговой марки Tergitol NPX – оксиэтилированные нонилфенолы. Степень оксиэтилирования алкилфенолов данных торговых марок принимает значения от 1,5 до 55 и значением ГЛБ от 4,9 до 18,5 [299].

Оксиэтилированный алкилфенол торговой марки Triton X-100 со значением ГЛБ 14 представляет собой изооктилфенилполиэтоксиэтанол, формула которого представлена на рисунке 5.4. Данная торговая марка согласно исследовательской работе применяется в составах для обработки стеклянных волокон для создания прочных композитов [297].

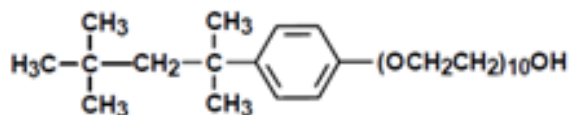


Рис.5.4 Этоксилерованный алкилфенол Triton X-100

Торговые марки этоксилированных алкилфенолов различных производителей представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2. Торговые марки этоксилированных алкилфенолов различных мировых производителей

Показатель		Производитель, торговая марка		
СО*	ГЛБ	ПАО «Нижнекамскнефтехим»	фирма Rhodia	фирма Dow Chemical
1,5	4,6	-	Igepal CO-210	Triton X-15
4	8,8	Неонол АФ 9-4	-	Tergitol NP-4
4,5-5	10	Неонол АФ 9-6**	Igepal CO-520 Igepal CA-520	Triton X-45
7,5-8	12,3	Неонол АФ 9-8	-	Triton X-114
9	12,8	Неонол АФ 9-9	Igepal CO-630 Igepal CA-630	Tergitol NP-9
9,5-10	13,4	Неонол АФ 9-10	-	Triton X-100
12	14	Неонол АФ 9-12	Igepal CO-720 Igepal CA-720	Triton X-102 Tergitol NP-12
35-40	17,8	-	Igepal CO-897	Triton X-405 Tergitol NP-40
≈100	19	-	Igepal CO-990	-

\*СО – степень оксиэтилирования, \*\* ГЛБ 10,9

Для лабораторного опробования были приобретены этоксилированные моноалкилфенолы торговых марок Неонол АФ 9-6, АФ 9-9, АФ 9-10 и АФ 9-12 фирмы

ПАО «Нижекамскнефтехим», а также три торговые марки фирмы Rhodia – Igepal CO-210, Igepal CA-630 и Igepal CO-897.

Алкилфенол Igepal CO-210, имеющий минимальную степень оксиэтилирования и низкое значение ГЛБ, не растворяется в воде. Российский продукт Неонол АФ 9-6 самодиспергируется в воде при комнатной температуре. Остальные тестируемые торговые марки оксиэтилированных моноалкилфенолов легко растворимы в воде при 20-25 °С.

Оксиэтилированные моноалкилфенолы по степени воздействия на организм человека относятся к умеренно опасным веществам (3 класс опасности – CAS 9016-45-9 или CAS 68412-54-4), поэтому применение их в больших концентрациях не допустимо в технологии выработки стеклянных волокон. Концентрации алкилфенолов выше 1% в составах для замасливания повлекут усиление токсического воздействия органических веществ на операторов формования волокон [301].

Изучена возможность использования оксиэтилированных моноалкилфенолов в качестве эмульгаторов для получения стабильных водных дисперсий эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 ГОСТ 10587-84, эффективных в качестве основного пленкообразователя в составах для обработки поверхности армирующих волокон.

Водные дисперсии получали методом прямого эмульгирования смолы ЭД-20 в воде с применением оксиэтилированных моноалкилфенолов в качестве эмульгаторов с помощью высокоскоростного перемешивающего оборудования.

Для получения водных концентрированных эмульсий эпоксидной смолы были протестированы оксиэтилированные моноалкилфенолы исследуемых торговых марок в концентрационных пределах от 0,1 до 5 масс. %.

Наилучшей способностью эмульгирования смолы ЭД-20 в воде в качестве индивидуального эмульгатора обладает этоксилированный алкилфенол торговой марки Igepal CO-897, что хорошо согласуется с данными о высокой эффективности применения эмульгаторов со значением ГЛБ более 14 [223].

Добавляя к основному эмульгатору с ГЛБ 17,8 в качестве соэмульгаторов тестируемые моноалкилфенолы с более низкими значениями ГЛБ удалось повысить стабильность концентрированных форм водных эпоксидных дисперсий.

Основным требованием к водным дисперсиям, используемым при выработке непрерывных стеклянных волокон, является высокая стабильность концентрированных форм при хранении в течение не менее 6 месяцев и высокая устойчивость дисперсий разбавленных до рабочих концентраций замасливателя.

Стабильность разбавленных дисперсий по эксперименту удалось повысить при использовании соэмульгатора другой химической природы, принадлежащему ко второму классу ПАВ.

Эффективными стабилизаторами-соэмульгаторами оказались высокомолекулярные оксиэтилированные поверхностно-активные вещества, которые относятся к ПАВам второго класса. Это оксиэтилированные эфиры ненасыщенных карбоновых кислот растительного и синтетического происхождения, а также полиоксиэтиленгликолевые эфиры высших жирных спиртов со степенью оксиэтилирования 15-40.

Для эпоксидно-диановых смол европейских производителей известно использование системы эмульгаторов, представляющей собой смесь оксиэтилированных моноалкилфенолов с различным значением ГЛБ в сочетании с оксиэтилированными эфирами растительных масел со степенью оксиэтилирования 40 (ОМ-40) [297]. Представляло интерес протестировать эту систему эмульгаторов при диспергировании смолы ЭД-20. Рецептуры и режимы диспергирования приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3. Рецептуры и режимы технологической разработки водных эмульсий эпоксидной смолы ЭД-20 с использованием этоксилированных алкилфенолов торговой марки Igepal.

№	Рецептура	Приготовление	Дисперсия	5%-ный состав центрифугирование
Д-61	ЭД-20 50г+Igepal CO 210 2г+ Igepal CO 897 2.5г+ОМ-40 3г	20-25°C, 1000 об/мин, порционное добавление воды	± белая, средней вязкости, расслоилась	± полупрозрачный раствор, пастообразный осадок ++
Д-61.1	ЭД-20 50г+Igepal CO 210 1г+ Igepal CO 897 2.5г+ОМ-40 3г	20-25°C, 1000 об/мин, порционное добавление воды	± белая, однородная эмульсия, расслоение	± пастообразный осадок ++
Д-61.2	ЭД-20 50г+Igepal CO 210 2г+ Igepal CO 897 2.5г+ОМ-40 5г	20-25°C, 1000 об/мин, порционное добавление воды	± белая, однородная, высокая вязкость	± пастообразный осадок +++

			(близко к пасте) пена	
<u>Д-61.3</u>	ЭД-20 50г+Igepal CO 210 1г+ Igepal CO 897 2.5г+ОМ-40 5г	20-25°C, 1000 об/мин, порционное добавление воды	+ белая, однородная,	белая эмульсия
Д-61.4	ЭД-20 50г+Igepal CO 210 1г+ Igepal CO 897 4г+ОМ-40 3г	20-25°C, 1000 об/мин, порционное добавление воды	± белая, однородная,	± полупрозрачны й раствор, пастообразный осадок ++
ОМ-40	ЭД-20 50г+ОМ-40 3г	20-25°C, 1000 об/мин, порционное добавление воды	+ белая, однородная эмульсия, стабильная	- прозрачный раствор, полностью выпал в осадок ----



Рис 5.5 Внешний вид полученных водных эмульсий эпоксидной смолы ЭД-20 с использованием этоксилированных алкилфенолов в качестве эмульгаторов

Использование системы эмульгаторов, представляющей собой смесь оксиэтилированных моноалкилфенолов с различным значением ГЛБ в сочетании с оксиэтилированным эфиром растительного масла со степенью оксиэтилирования 40 (ОМ-

40), позволило получить стабильные при хранении концентрированные водные дисперсии. Разбавленные до рабочей концентрации эти водные дисперсии, устойчивы при хранении в течение трех суток, а также стабильны при центрифугировании 5000 об /мин в течение 10 минут.

Изучена возможность получения стабильных эмульсий путем использования только моноалкилфенола торговой марки Igeral CO-897 с ГЛБ 17,8 и системы с алкилфенолами, имеющими более низкие значения ГЛБ : Igeral CO-210, Неонол АФ 9-6 и Неонол АФ 9-10 (табл. 5.4, п. 1-6). Таким способом получают стабильные концентрированные формы водных эпоксидных дисперсий на основе смолы ЭД-20.

Стабильность же разбавленных дисперсий по данному применению удалось повысить при использовании соэмульгатора - оксиэтилированного масла растительного происхождения (ОМ).

Результаты опробования системы оксиэтилированных алкилфенолов в качестве эмульгаторов эпоксидной смолы ЭД-20 представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4. Результаты опробования отечественных оксиэтилированных алкилфенолов в качестве эмульгаторов эпоксидной смолы ЭД-20

№ п/п	Название дисперсии	Используемый эмульгатор	Концентрация ПАВ, %	Концентрированная дисперсия	5%-ная водная дисперсия		
					1 сутки	2 сутки	3 сутки
1	Дисперсия СО 8	Igeral CO-897	не более 5	±	-	-	-
2	Дисперсия СО 2-8	Igeral CO-210 + Igeral CO-897	не более 5	+	+	±	-
3	Дисперсия СО 8-АФ 9-6	Igeral CO-897 + Неонол АФ 9-6	не более 5	+	+	±	-
4	Дисперсия АФ 9-12	Неонол АФ 9-12	не более 5	±	-	-	-
5	Дисперсия АФ 9-6 – 9-10	Неонол АФ 9-6 + Неонол АФ 9-10	не более 5	±	-	-	-
6	Дисперсия СО 8-АФ 9-10	Igeral CO-897 + Неонол АФ 9-10	не более 5	+	+	±	-



7	Дисперсия СО 2-8 М	Igeral CO-210 + Igeral CO-897 + Оксиэтилированное масло	не более 10	+	+	+	±
8	Дисперсия СО 8 – АФ 9- 6 М	Igeral CO-897 + Неонол АФ 9-6+ Оксиэтилированное масло	не более 10	+	+	+	±
9	Дисперсия СО 8 – АФ 9- 10 М	Igeral CO-897 + Неонол АФ 9-10 + Оксиэтилированное масло	не более 10	+	+	±	±

Использование системы эмульгаторов, представляющей собой смесь оксиэтилированных моноалкилфенолов с высоким значением ГЛБ и более низким значением ГЛБ в сочетании с оксиэтилированным маслом со степенью оксиэтилирования 40, позволило получить стабильные концентрированные и разбавленные до 5%-ной концентрации водные дисперсии эпоксидной смолы ЭД-20.

Концентрированные формы полученных дисперсий были успешно проверены на термическую стабильность при 50 °С в течение 1 часа. Разбавленные водные дисперсии до 5%-ной концентрации проверены на стабильность при хранении в течение трех суток, а также на стабильность при центрифугировании 5000 об/мин в течение 10 минут.



Рис. 5.6. Изучение стабильности 5%-ных дисперсий смолы ЭД-20 при хранении

Тест на стабильность при центрифугировании является одним из факторов эффективности использования разбавленных рабочей концентрации водных эпоксидных

дисперсий, так как по своей сути близок к процессу высокоскоростной намотки стеклянных волокон на бобину при формировании стеклянных волокон из расплава стекла (рисунок 5.7).

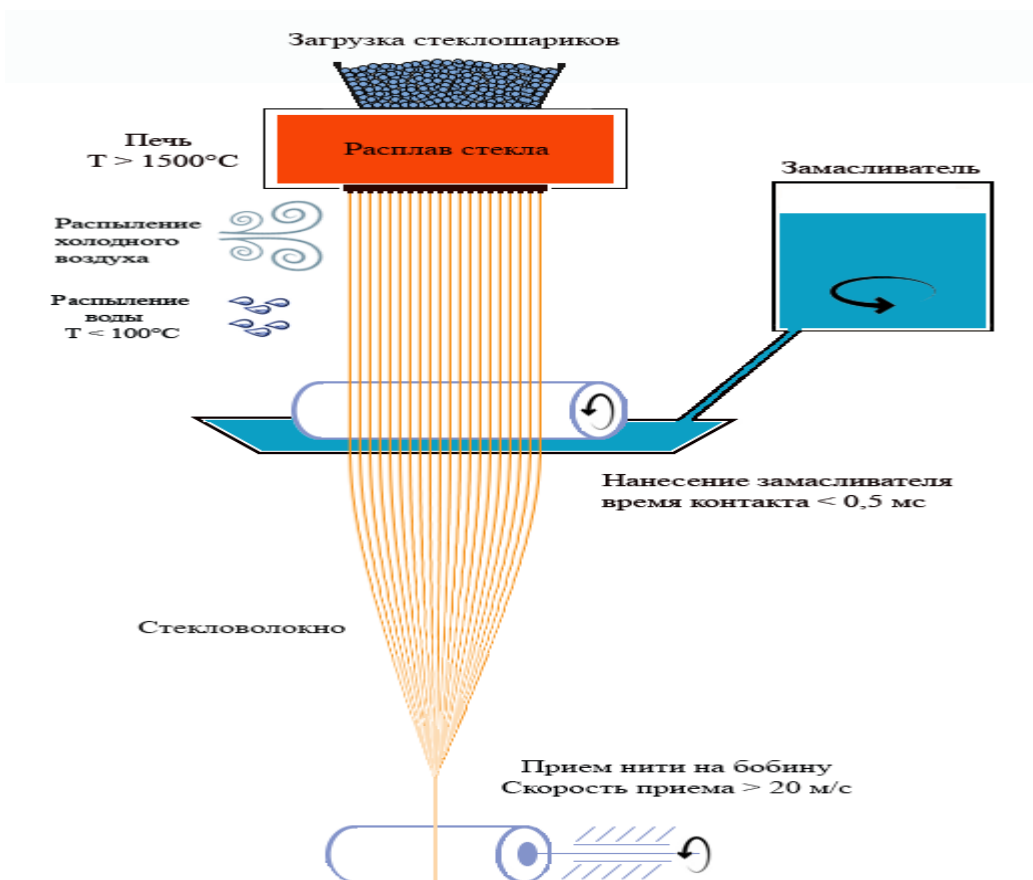


Рис. 5.7. Схема выработки непрерывных стеклянных волокон

Результаты тестирования дисперсий, полученных с использованием оксиэтилированных алкилфенолов, на устойчивость приведены в таблице 5.5. Внешний вид после центрифугирования проб разбавленных дисперсий на рисунке 5.8.



Рис. 5.8. Внешний вид 5%-ных водных дисперсий после центрифугирования при 5000 об/мин в течение 10 минут.

Таблица 5.5 Результаты тестирования дисперсий по таблице 5.4 на стабильность

№ п/п	Название дисперсии	Стабильность концентрированной дисперсии, 50 °С, 1 час	Стабильность 5%-ной водной дисперсии, 5000 об/мин, 10 минут
1	Дисперсия СО 2-8	Стабильна	Расслоилась
2	Дисперсия СО 8-АФ 9-6	Стабильна	Расслоилась
3	Дисперсия СО 8-АФ 9-10	Стабильна	Расслоилась
4	Дисперсия СО 2-8 М	Стабильна	Стабильна
5	Дисперсия СО 8 – АФ 9-6 М	Стабильна	Стабильна
6	Дисперсия СО 8 – АФ 9-10 М	Стабильна	Условно стабильна, небольшое количество осадка

Выполненный комплекс работ по тестированию оксиэтилированных моноалкилфенолов российских и мировых производителей выявил возможность использования указанных торговых марок в качестве эмульгаторов смолы ЭД-20 и получения стабильных концентрированных и разбавленных водных дисперсий для применения в композициях для обработки непрерывных армирующих волокон.

### **5.2.2. Исследование amino- и амидосодержащих соединений в качестве эмульгаторов эпоксидной смолы ЭД-20 для получения стабильных водных дисперсий**

Была изучена возможность использования в качестве эмульгаторов эпоксидной смолы ЭД-20 в воде азотсодержащих соединений, представляющих собой амидамины и другие аминоксодержащие соединения.

Приобретенные марки аминоксодержащие ПАВ торговых форм отечественных производителей и результаты тестирования представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6. Результаты опробования аминомидов и аминоксодержащих соединений в качестве эмульгаторов эпоксидной смолы ЭД-20

Название, фирма-производитель	Химическая формула	Эмульгирование 50гр ЭД-20+ 5гр продукта 20°C, 120 об/мин, 10000об/мин
Кокаמידопропилдиметиламин ООО «НПО НИИПАВ»	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}\begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$ <p>R – алкил кислот кокосового масла</p>	Однородная эмульсия. Отверждается полностью за 10 дней. Эмульгатор имеет сильный запах аммиака
Норамида Б ООО «Завод синтанолов» (НОРКЕМ)	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$ <p>R – радикал кокосовой фракции</p>	Белая однородная невязкая эмульсия. Расслаивается мгновенно.
Кокаמיד ДЭА ЗАО «НПФ БУРСИНТЕЗ-М» ООО «Скоропусковский синтез»	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}\begin{matrix} \diagup \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$ <p>R – алкил кислот кокосового масла</p>	Белая вязкая эмульсия. Однородная. Расслаивается через 2 суток.
Олеиламидопропилдиметиламин ООО «НПО НИИПАВ»	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}\begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$ <p>R – алкил олеиновой кислоты</p>	Однородная эмульсия. Отверждается полностью через 7 дней. Эмульгатор имеет сильный запах аммиака

Выполненные исследования по тестированию аминоксодержащих ПАВ и аминоксидов российских производителей выявил проблему использования указанных торговых марок в качестве эмульгаторов смолы ЭД-20. В ряде экспериментов удалось

добиться получения стабильных концентрированных водных дисперсий. Однако эти формы либо расслаиваются при хранении, либо полностью отверждаются в течение нескольких дней. Для того, чтобы экспериментальная композиция могла быть применима как торговая марка, необходима стабильность ее концентрированной формы при хранении в течение нескольких месяцев. Практически внедрить можно торговую марку в случае ее хранения 1 год и более. Это позволяет обеспечить логистику закупок, транспортировки, хранения и использования в композициях для обработки непрерывных армирующих волокон.

### 5.2.3. Исследование сополимеров окиси этилена и окиси пропилена в качестве эмульгаторов эпоксидной смолы ЭД-20 для получения стабильных водных дисперсий

Одними из эффективных и экологически безопасных эмульгаторов для получения водных дисперсий эпоксидных смол являются простые полиэфиры – блок-сополимеры этиленоксида и пропиленоксида[293].

Известен способ получения водной дисперсии эпоксидной смолы ЭД-20 заключающийся в прямом эмульгировании эпоксидной смолы в воде с помощью водорастворимого сополимера окиси этилена и окиси пропилена, структурная формула которого приведена на рисунке 5.5 [113]. Молекулярная масса блок-сополимера 20000. Содержание окиси этилена 80%, окиси пропилена 20%. Содержание концевых ОН- групп 0.15-0.20%.

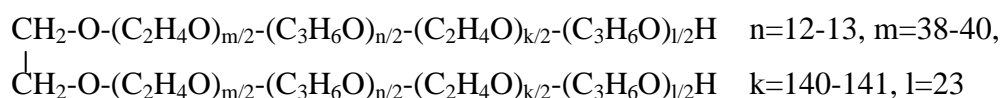


Рис.5.5 Формула блок-сополимера пропилен-этилен оксида.

Эпоксидные дисперсии по изобретению обладают высокой коллоидно-химической устойчивостью и эффективны в технологических процессах по получению армирующих материалов высокого качества на основе стеклянных, базальтовых и углеродных волокон [250-252,287].

Используемая концентрация блок-сополимера в дисперсии очень высокая. Практически соотношение эпоксидной смолы: блоксополимер = 1:1. Это позволяет достичь стабильность концентрированных и разбавленных форм, используя при наработках промышленных партий дисперсии низкоскоростное перемешивающее оборудование.

На сегодняшний день для исследований доступно лабораторное и промышленное оборудование позволяющее высокоэффективное скоростное перемешивание высоковязких систем[294-296].

Представлялось важным протестировать водные дисперсии, получаемые на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 ГОСТ 10587-84 при меньших концентрациях блок-сополимера окиси этилена и окиси пропилена с молекулярной массой 20000 (ММ 20000) в качестве эмульгатора.

При использовании этого эмульгатора в концентрации ниже 9% масс дисперсии не стабильны при разбавлении.

Использование эмульгатора в концентрации 10% и выше, а также перемешивание на лабораторной мешалке ИКА при 850 об/мин (или перемешивание на промышленном диссольтере с вращающейся со скоростью 600 об/мин фрезой (300 мм)) позволяет получить устойчивые формы дисперсий на основе блок-сополимера окиси этилена и окиси пропилена ММ 20000 и эпоксидной смолы ЭД-20.

Две стабильные дисперсии представляются перспективными для внедрения по технологии. Рабочие маркировки соответствующие принципу снижения эмульгатора сополимера окиси этилена-пропилена ММ 20000 приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7. Эпоксидные дисперсии на основе ЭД-20 с применением блок-сополимера окиси этилена и окиси пропилена ММ 20000

Наименование дисперсии	Количество эмульгатора, масс. %	Технология получения	Внешний вид	Стабильность 5%-ного водного раствора
Дисперсия ЭДСВ-95	более 20	растворная	белая, вязкая	стабилен
Дисперсия Medium	15	растворная	белая, вязкая	стабилен
Дисперсия Minimum	12	растворная	белая, вязкая	стабилен

Наиболее часто в составах для обработки непрерывных стеклянных волокон в мире для производства водных эпоксидных дисперсий используют блок-сополимеры окисей этилена и пропилена известные под названиями полуксамеры, проксанолы, плюроники и эмуксолы [302].

Полуксамеры - блок-сополимеры окисей этилена и пропилена представляют собой симметричные полимеры общей формулы, представленной на рисунке 5.6.

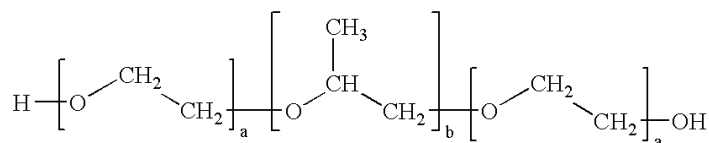


Рис. 5.6 Общая формула блок-сополимеров окисей этилена и пропилена

Молекула блок-сополимеров состоит из гидрофобной части – полиоксипропиленовой – и гидрофильной – полиоксиэтиленовой.

В зависимости от общей молекулярной массы и соотношения размеров полиоксиэтиленовых и полиоксипропиленовых блоков, различные марки блок-сополимеров представляют собой жидкости, пастообразные или воскообразные твердые вещества.

Процесс получения эмульгаторов данного класса основан на процессах анионной полимеризации и включает в себя два этапа. На первой стадии протекает процесс полимеризации пропиленоксида в присутствии щелочи и пропиленгликоля (реакция 1). На второй стадии, после исчерпания мономера, к полипропиленоксиду добавляют этиленоксид, и продолжают полимеризацию (реакция 2) [305].

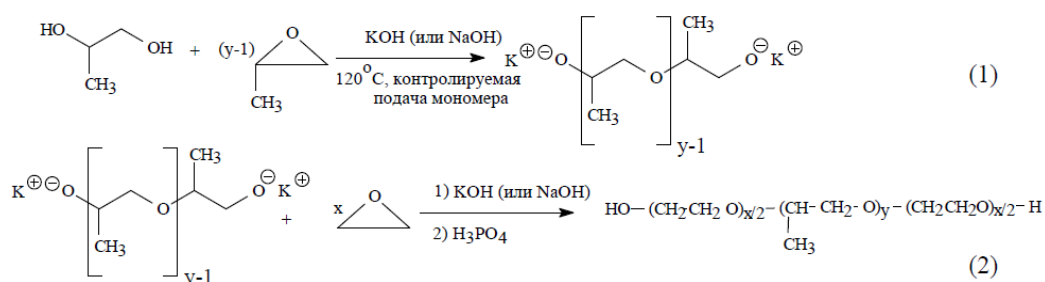


Рис. 5.7 Процесс получения сополимеров окиси пропилена и окиси этилена.

Длина гидрофобного блока у разных блок-сополимеров может принимать значение от 20 до 70 звеньев, а каждого гидрофильного блока – от 2 до 150 звеньев.

При низкой температуре или в разбавленных водных растворах блок-сополимеры существуют в виде неассоциированных молекул, которые представляют собой Гауссовы клубки - пространственное расположение атомов в молекуле, при котором звенья статически распределены в объеме, занимаемом полимерной цепью [306].

По мере увеличения температуры или при повышении концентрации полуксамера в растворе появляются мицеллярные агрегаты, внутреннее гидрофобное ядро таких мицелл состоит из участков полипропиленоксида, а внешняя гидрофильная оболочка – из полиэтиленоксида [307].

Структура образующегося полимера определяется такими факторами, как концентрация в растворе и температура.

Размер мицелл блок-сополимеров и количество макромолекул в одной мицелле сильно зависят от молекулярной массы полимера и температуры [308].

Процесс мицеллообразования в водном растворе конкретного блок-сополимера определяется, главным образом, концентрацией полимера и температурой. Концентрация, при которой начинается образование мицелл, называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

Чаще всего ККМ определяют параллельно при измерении поверхностного натяжения, светорассеяния растворов полимеров, солюбилизации красителей в мицеллах и при помощи других методов [309].

Значения ККМ лежат в широком диапазоне значений от  $10^{-7}$  М до  $10^{-4}$  М в зависимости от структуры молекулы блок-сополимера. Значение ККМ обычно уменьшается с ростом степени полимеризации пропиленоксида и общей гидрофобности блок-сополимера [310].

Влияние гидрофильного фрагмента на критические параметры мицеллообразования выражено в меньшей степени. При постоянной величине блока полипропиленоксида увеличение степени полимеризации этиленоксида приводит к небольшому увеличению показателя ККМ. Таким образом, именно гидрофобный блок полипропиленоксида определяет мицеллообразование блок-сополимеров в водном растворе. При постоянном соотношении полипропиленоксид/полиэтиленоксид увеличение молекулярной массы блок-сополимера приводит к уменьшению ККМ, т.е. блок-сополимеры с большей молекулярной массой в большей степени склонны к образованию мицелл в водных растворах [311].

Способность блок-сополимеров этиленоксида и пропиленоксида образовывать мицеллы зависит от количества блоков в молекуле сополимера и их расположения [312].

Водорастворимые блок-сополимеры, полученные на основе этиленоксида и пропиленоксида, с молекулярной массой от  $2 \cdot 10^3$  до  $20 \cdot 10^3$  и значением ГЛБ более 14 являются эффективными эмульгаторами для производства водных дисперсий эпоксидных смол, применяемых при выработке непрерывных стеклянных волокон [304,315].

В зависимости от количества единиц этиленоксида и пропиленоксида полуксамеры делят на типы, приведенные в таблице 5.7.

Таблица 5.7. Типы полуксамеров в зависимости от количества единиц этиленоксида и пропиленоксида [305].

Тип полукса- мера	Единиц эти- леноксида (а)	Единиц пропилен- оксида (b)	Содержание окси- этилена (%)	Средняя отно- сительная мо- лекулярная масса
124	10-15	18-23	44,8-48,6	2090-2360
188	75-85	25-30	79,9-83,7	7680-9510
237	60-68	35-40	70,5-74,3	6480-8830
338	137-146	42-47	81,4-84,9	12700- 17400
407	95-105	54-60	71,5-74,9	9840-14600

В работе исследованы полуксамеры типа 188, типа 237 и типа 338 в качестве эмульгаторов эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 ГОСТ 10587-84 (рисунок 5.8 и таблица 5.8).





Рис. 5.8. Внешний вид тестируемых полуксамеров и 25%-ного гидрогеля.

Таблица 5.8. Физико-химические данные тестируемых эмульгаторов

Эмульгатор	Эмульгатор 1	Эмульгатор 4	Эмульгатор 3	Эмульгатор 2	
Ролохамер №	338	188	237	338	
$\omega$ ПЭО, %	80	80	50	82	
$\dot{M}$ сополимера	14600	8400	6500	14000	
$\dot{M}$ ППО	3250	1750	3250	3500	
n ППО	50	27		54	
n ПЭО	265	160		256	
ГЛБ	>24 (27)	> 24 (29)	15	>24	
Физическое состояние	Белый тонкий порошок	Белый тонкий порошок	Белое воскообразное вещество	Хлопья (стружка)	
t плавления, °С	57	52	35	55-60	
10%	20°С	раствор	раствор	раствор	раствор
	30°С	раствор	раствор	раствор	раствор
	40°С	раствор	раствор	раствор	раствор
	50°С	раствор	раствор	раствор	раствор
15%	20°С	раствор	раствор	раствор	раствор
	30°С	раствор	раствор	раствор	раствор
	40°С	раствор	раствор	раствор	раствор
	50°С	раствор	раствор	раствор	раствор
20%	20°С	раствор	раствор	раствор	раствор

	30°C	гидрогель	раствор	раствор	раствор
	40°C	гидрогель	раствор	раствор	раствор
	50°C	гидрогель	раствор	раствор	раствор
25%	20°C	гидрогель	раствор	гидрогель	вязкий раствор
	30°C	гидрогель	вязкий раствор	гидрогель	вязкий раствор
	40°C	гидрогель	гидрогель	гидрогель	вязкий раствор
	50°C	гидрогель	гидрогель	гидрогель	вязкий раствор
30%	20°C	гидрогель	вязкий раствор	гидрогель	вязкий раствор
	30°C	гидрогель	гидрогель	гидрогель	вязкий раствор
	40°C	гидрогель	гидрогель	гидрогель	вязкий раствор
	50°C	гидрогель	гидрогель	гидрогель	вязкий раствор
35%	20°C	гидрогель	гидрогель	гидрогель	вязкий раствор
	30°C	гидрогель	гидрогель	гидрогель	вязкий раствор
	40°C	гидрогель	гидрогель	гидрогель	вязкий раствор
	50°C	гидрогель	гидрогель	гидрогель	вязкий раствор
40%	20°C	гидрогель	гидрогель	гидрогель	гидрогель
	30°C	гидрогель	гидрогель	гидрогель	гидрогель
	40°C	гидрогель	гидрогель	гидрогель	гидрогель
	50°C	гидрогель	гидрогель	гидрогель	гидрогель

Структурные свойства тестируемых полоксамеров приведены в таблице 5.9.

Таблица 5.9. Характеристики тестируемых полуксамеров.

№ п/п	Тестируемый эмульгатор	Тип полуксамера	Молекулярная масса	Соотношение a-b-a	Значение ГЛБ	Содержание окиси этилена
1	Эмульгатор 1	338	$14,6 \cdot 10^3$	133-50-133	27	80
2	Эмульгатор 2	338	$14 \cdot 10^3$	128-54-128	25	80
3	Эмульгатор 3	237	$6,5 \cdot 10^3$	36-56-36	15	50
4	Эмульгатор 4	188	$8,4 \cdot 10^3$	67-31-67	29	80

Изучена возможность использования приобретенных торговых марок полуксамеров в качестве эмульгаторов смолы ЭД-20. Выполнен большой комплекс тестирования, поиск рецептур и технологий изготовления дисперсий.

На основе смолы ЭД-20 и тестируемых полуксамеров выполнена разработка устойчивых водных дисперсий и определены технологические режимы. Рецептуры и технологии приведены на примере эмульгатора 1 и представлены в таблице 5.10.

Также изучена возможность использования эмульгатора 2, эмульгатора 3 и эмульгатора 4. Также тестировались смеси эмульгаторов – полуксамеров: эмульгатор 1 и эмульгатор 3, эмульгатор 1 и эмульгатор 4, эмульгатор 3 и эмульгатор 4.

Устойчивые концентрированные формы водных дисперсий ЭД-20 и способность сохранять стабильность до концентраций 5% масс при разбавлении получены при использовании индивидуального эмульгатора 1 или эмульгатора 4, а также при использовании смеси полуксамеров с молекулярными массами 6500 и 8400. Получены устойчивые дисперсии, применяя растворную или расплавную технологии. Определено, что для получения стабильной дисперсии эпоксидной смолы ЭД-20 в случае использования смеси эмульгаторов концентрация полуксамера с содержанием окиси этилена 80% должна быть 1,5 – 2 раза выше концентрации полуксамера с содержанием окиси этилена 50% масс.

Таблица 5.10. Опытные рецепты и способы эмульгирования смолы ЭД-20, тестируемыми полоксамерами

№	Рецептура, г				Способ эмульгирования	Эмульсия	Стабильность 5% водного раствора		
	ЭД-20	Эмульгатор	Вода дистил.	Добавка			1 день	3 дня	7 дней
					Эмульгатор 1				
С-1	50,0	5,0	45,0	-	Растворили 5г Эмульгатор 1 в 45г воды 20°С 40 об/мин. Раствор медленно при перемешивании 2000 об/мин. добавили в 50г смолы. Перемешивали 15 минут при 2000 об/мин.	Белая жидкость, средняя вязкость	-	-	-
С-2	50,0	2,5	47,5	-	Растворили 2,5г Эмульгатор 1 в 47,5г воды 20°С 40 об/мин. Раствор медленно при перемешивании 1700 об/мин. добавили в 50г смолы. Перемешивали 15 минут 1700 об/мин.	Раствор сильно пенится при перемешивании, не сэмульгировало	-	-	-
С-3	50,0	10,0	50,0	-	Растворили 10г Эмульгатор 1 в 50г воды 20°С 40 об/мин. Раствор нагрели до 50°С. При нагреве резко увеличилась вязкость раствора Эмульгатор 1 с	-	-	-	-

					потерей текучести.				
C-4	100,0	5,0	130,0	ПВП 8,8	Растворили 5г Эмульгатор 1 в 65г воды 20°C 40 об/мин. Растворили 8,8г ПВП в 65г воды 20°C 40 об/мин. Смешали растворы эмульгатора и ПВП. При перемешивании 400 об/мин. тонкой струйкой добавили 100г смолы в смесь растворов. Перемешивали 15 минут при 2000 об/мин.	Раствор сильно пенится при перемешивании, не сэмульгировало	-	-	-
C-8	100,0	8,0	45,0	-	Расплавили 8г Эмульгатор 1 60°C. Смешали расплав Эмульгатор 1 со 100г смолы 60°C до гомогенной смеси 40 об/мин. Медленно добавили к смеси 60°C 30г воды 60°C. Перемешивали 10 минут при 2000 об/мин. Добавили 15г воды к смеси и перемешивали при 350 об/мин. 15минут.	Белая паста	+	+	+ <sup>-</sup>
C-22	55,0	6,5	29,0	-	Расплавили 6,5г Эмульгатор 1 в 55г смолы 60°C до гомогенной смеси. Медленно добавили к смеси 60°C 29г	Белая паста	+ <sup>-</sup>	+ <sup>-</sup> <sub>□</sub>	+ <sup>-</sup> <sub>□</sub>

					воды 60°C. Перемешивали 15 минут при 2000 об/мин.				
C-24	64,5	6,5	36,0	ПВП 1,0	Растворили 1г ПВП в 9г воды 20°C 40 об/мин. Расплавили 6,5г Эмульгатор 1 в 64,5г смолы 60°C до гомогенной смеси. Медленно при перемешивании 300 об/мин добавили к смеси 60°C 25г воды 60°C. Перемешали при 2000 об/мин. 5 минут. Добавили 10г раствора ПВП. Перемешивали 10 минут при 800 об/мин.	Белая жидкость, высокая вязкость	+ <sup>-</sup>	+ <sup>-</sup> <sub>□</sub>	+ <sup>-</sup> <sub>□</sub>
C-46	65,0	2,0	33,0	-	Растворили 2г Эмульгатор 1 в 8г воды 20°C 40 об/мин. При перемешивании 300 об/мин. медленно добавили раствор к 65г смолы. Перемешивали 5 минут при 2000 об/мин. Добавили 25г воды и перемешивали 20 мин при 2000 об/мин.	Белая жидкость, средняя вязкость, пузырьки воздуха в объеме эмульсии	+ <sup>-</sup>	+ <sup>-</sup> <sub>□</sub>	+ <sup>-</sup> <sub>□</sub>
C-54	55,0	5,0	40,0	-	Расплавили 5г Эмульгатор 1 в 55г смолы 80°C до гомогенной смеси. Медленно добавили к смеси 60°C 40г воды 80°C при 200 об/мин.	Белая жидкость, средняя вязкость	+ <sup>-</sup> <sub>□</sub>	+ <sup>-</sup> <sub>□</sub>	+ <sup>-</sup> <sub>□</sub>

					Перемешивали 60 минут при 2000 об/мин.				
--	--	--	--	--	---	--	--	--	--

+	белый цвет, нет НКС, нет осадка
-	НКС до 5 мм
-	
-	НКС 5-10 мм
⌞	мало осадка
⌞⌞	осадок
-	неустойчиво, серый цвет, осадок, большой НКС

НКС – полупрозрачный низкоконцентрированный слой на поверхности раствора.

ПВП - поливинилпирролидон

Выполненный комплекс тестирования эмульгаторов – полуксамеров позволил получить стабильные концентрированные и разбавленные водные дисперсии на основе смолы ЭД-20. При этом установлено, что:

- стабильные дисперсии можно получить по растворной и расплавной технологиям;
- по обоим способам производства требуется технологическое высокоскоростное перемешивающее оборудование для высоковязких систем;
- при первой стадии получения эмульсии необходимо возможно минимальное количество воды, фактически получаем эмульсию типа «вода в смоле»;
- дисперсии с повышенным содержанием полуксамеров типа 188 и 237 возможно получить только по расплавной технологии;
- минимальное количество эмульгаторов по растворной технологии составляет 3% масс. Меньшее количество эмульгатора позволяет получить стабильную концентрированную форму, разбавленные до рабочих концентраций замасливателей дисперсии этого вида не стабильны.

Наилучшие результаты разработки устойчивых водных дисперсий на основе смолы ЭД-20 с использованием полуксамеров приведены в таблице 5.11.

Таблица 5.11. Диспергирование эпоксидной смолы ЭД-20 с использованием в качестве эмульгаторов полуксамеров

Наименование дисперсии	Эмульгатор	Количество эмульгатора, масс. %	Технология получения	Внешний вид дисперсии
Дисперсия Р-1	Эмульгатор 1 тип 338	3	растворная	белая, вязкая
Дисперсия Р-9	Эмульгатор 2 тип 338	3	расплавная	белая, вязкая
Дисперсия Р-14	Эмульгатор 3 тип 188 +Эмульгатор 4 тип 237	3	растворная	белая, вязкая
Дисперсия С-42	Эмульгатор 3 тип 188 +Эмульгатор 4 тип 237	12	расплавная	белая, вязкая

Таким образом, сополимеры окиси этилена и окиси пропилена в качестве эмульгаторов обеспечили получение водных дисперсии смолы ЭД-20 отвечающих требованиям, предъявляемым к водным дисперсиям эпоксидных смол, используемым при выработке армирующих волокон:

- обеспечение высокой стабильности концентрированных форм и разбавленных до концентраций использования в технологии выработки непрерывных стеклянных волокон;



- экологическая и токсикологическая безопасность применения в данной технологии;

- устойчивость при хранении в течение 1 года без потери технологичности.



Рис.5.9. Устойчивые водные дисперсии эпоксидной смолы ЭД-20 разработанные по этапу 5.2.3.

Были выполнены исследования физико-химических свойств разработанных стабильных водных эпоксидных дисперсий в сравнении с импортной торговой маркой эпоксидной водной дисперсии широко используемой в промышленности стеклянных волокон европейских стран.

## ГЛАВА 6. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И АПРОБАЦИЯ ВОДНЫХ ЭПОКСИДНЫХ ДИСПЕРСИЙ КАК ПЛЕНКООБРАЗУЮЩЕЙ ОСНОВЫ ДЛЯ ЗАМАСЛИВАЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ

### 6.1 Исследование разработанных водных эпоксидных дисперсий с помощью спектральных методов анализа

В научно-исследовательской лаборатории армии США по программе повышения баллистических свойств полимерных композитов тестировали замасливатели для армирующих волокнистых материалов [228,229]. В качестве пленкообразователя изучали торговую марку Neoxil 954 фирмы DSM Италия успешно применяемую для производства волокон, предназначенных для армирования полиэфирных композитов.

С января 2016 года подразделение компании DSM, работающее в области композиционных материалов, переименовано в Aliancys Quality Resins. Продукция в данном секторе представлена под прежними брендами. Этот производитель выпускает сегодня водные эпоксидные дисперсии Neoxil 965 и Neoxil 962 [314].

Торговая марка Neoxil 965 была изучена одновременно с разработанными по разделу 5.2 стабильными водными дисперсиями на основе смолы ЭД-20 ( таблица 6.1.)

В литературно-патентных источниках есть единичные упоминания о том, что Neoxil 965 (DSM Italy) производится на основе эпоксидной смолы торговой марки Epicote 828 фирмы Resolution Performanse Products (Hexion, Великобритания) [315,316]. Информация по эмульгирующей системе дисперсии в открытом доступе отсутствует.

Инфракрасная спектроскопия является современным методом спектрального анализа веществ. При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов. ИК-спектры поглощения сложных молекул состоят из большого числа полос (часто перекрывающихся) различной интенсивности, анализ такого спектра и отнесение тех или иных полос поглощения к соответствующим валентным и деформационным колебаниям молекул связано с определенными трудностями. Однако колебательные полосы поглощения определенных химических связей и групп атомов, как показал опыт, имеют близкие частоты независимо от того, в состав каких молекул они входят [317].

Таблица 6.1 Тестируемые марки водных эпоксидных дисперсий

№	Марка эпоксидной дисперсии	Химический тип эмульгатора	Молекулярная масса эмульгатора	ГЛБ эмульгатора
1	ЭДСВ-95	Блок-сополимер окиси этилена и окиси пропилена	20000	22
2	Medium	Блок-сополимер окиси этилена и окиси пропилена	20000	22
3	Minimum	Блок-сополимер окиси этилена и окиси пропилена	20000	22
4	Import	-	-	-
5	P1	Сополимер окиси этилена и полиоксипропилена	14600	27
6	P9	Оксиэтилированный пропилен и этилен оксид	14000	24
7	P14	Сополимеры этиленгликоля и пропиленгликоля	8400/6500	29/15
8	C42	Сополимеры этиленгликоля и пропиленгликоля	8400/6500	29/15

Было выполнено ИК-спектроскопическое исследование разработанных эпоксидных дисперсий и вышеупомянутой импортной торговой марки (таблица 6.1).

Изначально для сравнительной идентификации полос поглощения дисперсий были получены ИК-спектры эпоксидных смол ЭД-20 и Epicote 828 (таблица 6.2 и рисунки 6.1 и 6.2)

Таблица 6.2 Описание ИК-спектров изучаемых эпоксидных смол ЭД-20 и Epicote 828

Диапазон поглощения см-1 ЭД-20	Диапазон поглощения см-1 Epicote 828
3058.62	есть, не оцифрован
2965.98	2965.98
2927.41	2927.41
2873.42	2871.49
2358.51	2358.51 ; 2348.87
1606.41	1606.41
1581.34	есть, не оцифрован
1508.06	1508.06

1455.99	1455.99
1384.64	1384.64
1361.5	1361.5
1295.93	1295.93
-	1242.86
1230.36	1230.36
1182.15	1184.08
1132.01	1132.01
1106.94	1106.94
1085.73	-
1031.73	-
1031.73	1033.66
970.02	970.02
914.09	914.09
862.02	-
827.31	831.17
771.39	773.32
727.03; 638.32	-
572.75	574.68
559.26	есть, не оцифрован

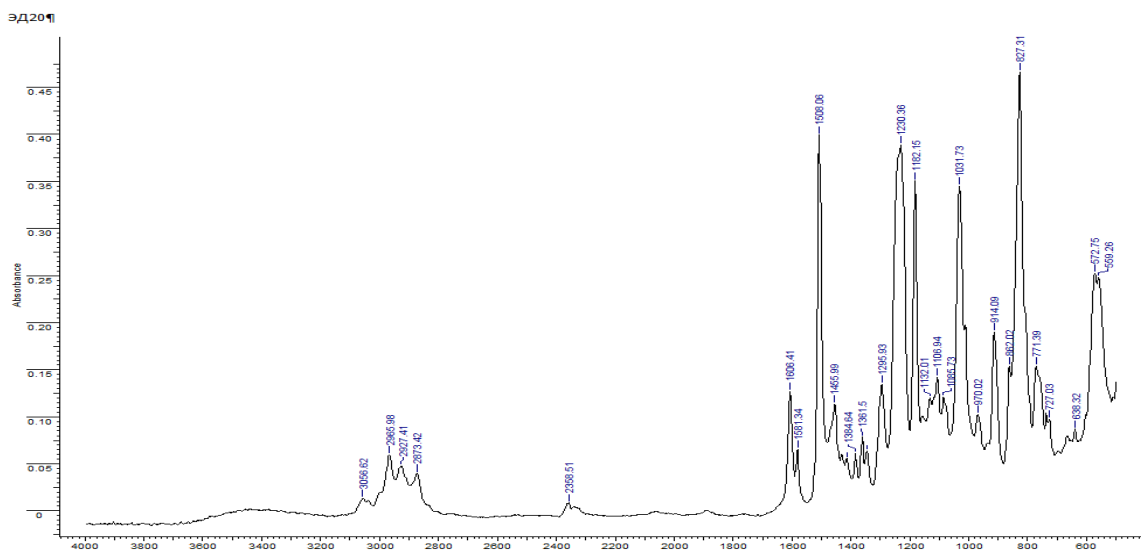


Рис .6.1. ИК-спектр эпоксидной смолы торговой марки ЭД-20

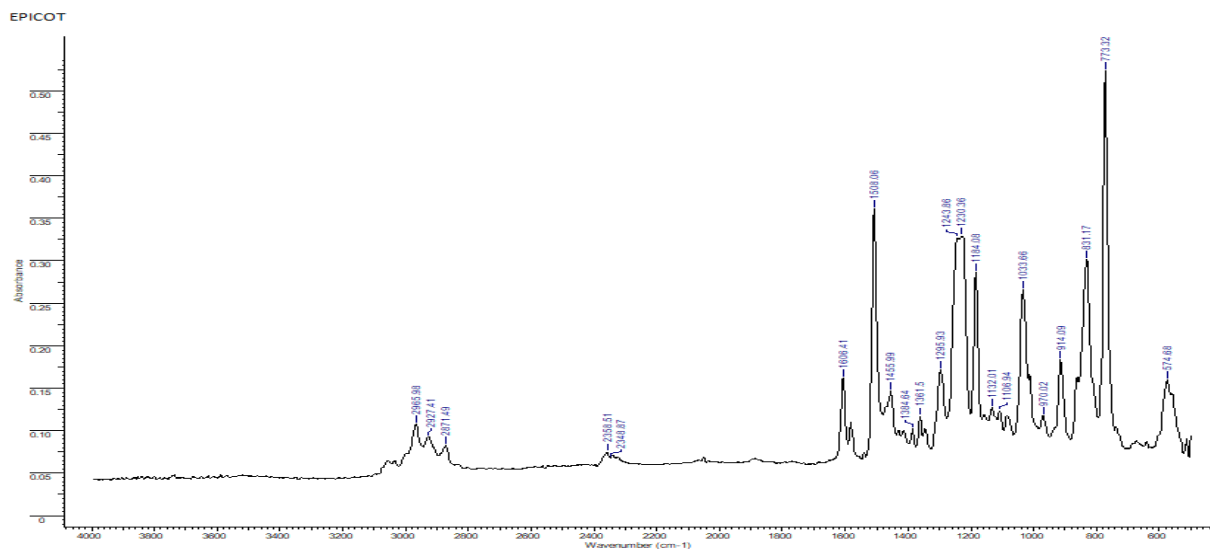


Рис.6.2. ИК-спектр эпоксидной смолы торговой марки EPICOTE 828

В ИК-сектрах водных эпоксидных дисперсий торговых марок ЭДСВ-95 и Neoxil 965 деформационные колебания при волновых числах от 1185 см<sup>-1</sup> до 3000 см<sup>-1</sup> практически совпадают с полосами поглощения эпоксидных смол из которых эти дисперсии изготовлены. Полосы поглощения связанные с молекулами эмульгирующей системы интенсивные и находятся в области от 773 см<sup>-1</sup> до 1184 см<sup>-1</sup> (таблица 6.3 и рисунки 6.3-6.4.). Отличается от эпоксидных смол характерными полосами поглощения водных эмульсий ЭДСВ-95 и Neoxil 965

Таблица 6.3 Отличия поглощения в ИК-спектрах эпоксидных смол и дисперсий на их основе

Смола Epicote 828, см-1	Дисперсия Neoxil 965 см-1	Смола ЭД-20 см-1	Дисперсия ЭДСВ-95 см-1
-	3400-3500	-	-
-	1105.01	-	1101.15
1033.66	1035.59	1031.73	1035.59
970.02	941.09	970.02	950.73
-	-	827.31	833.10
-	-	771.39	773.32

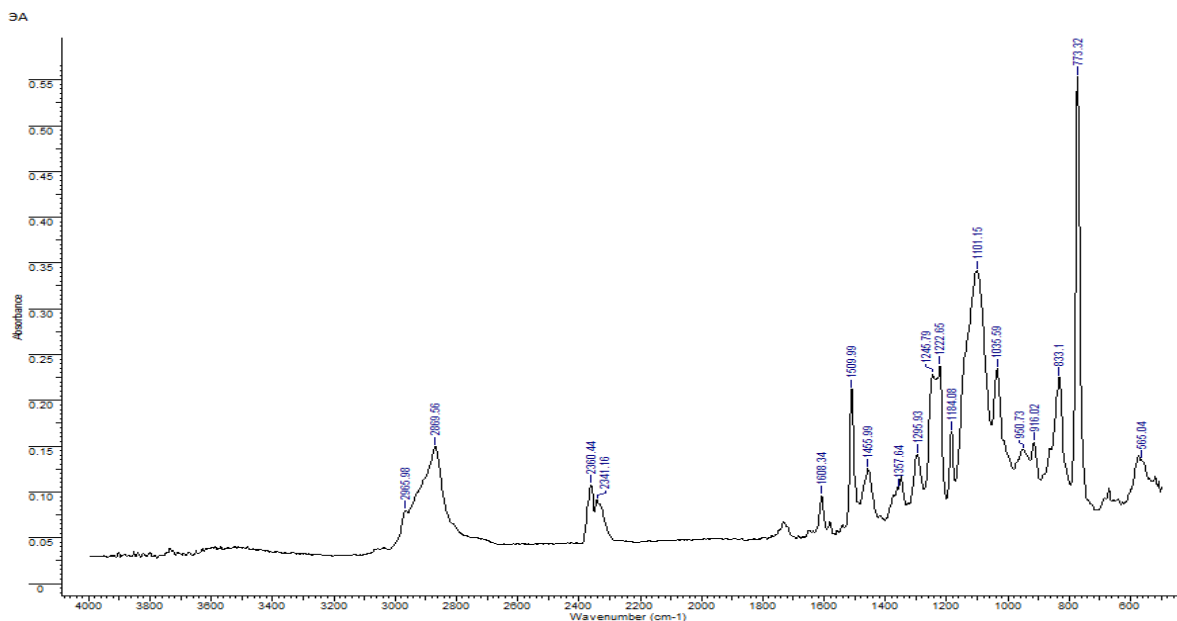


Рис. 6.3. ИК-спектр водной эпоксидной дисперсии торговой марки ЭДСВ-95

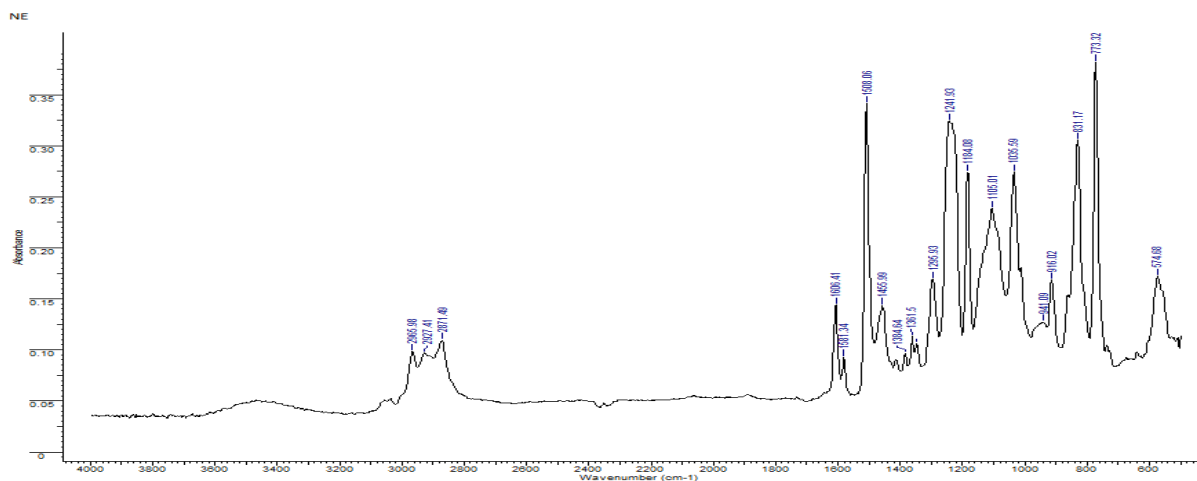


Рис.6.4. ИК-спектр водной эпоксидной дисперсии торговой марки Neoxil 965

Четкие интенсивные пики поглощения в области 1100 см<sup>-1</sup> – 1105 см<sup>-1</sup> обеих дисперсий характерны для колебаний сополимеров окиси этилена и окиси пропилена [317].

В ИК-спектрах блоксополимеров присутствует широкая интенсивная полоса с максимумом поглощения в области  $\nu = 1100$  см<sup>-1</sup>, свидетельствующая о наличии большого числа монотонно повторяющихся простых эфирных связей. В области 1035 см<sup>-1</sup> проявляются деформационные маятниковые колебания С-Н-связей СН<sub>2</sub>О-групп в области 1380 см<sup>-1</sup>- деформационные колебания С-Н-связей в метильной группе при метиновой (СНЗСН). Соотношение интенсивности этих полос пропорционально соотношению массовых долей ОЭ и ОП в молекуле блоксополимера [318]. Полученные данные позволяют предположить, что дисперсия Neoxil 965 производится на основе смолы Epicote 828 с помощью сополимеров окиси этилена и окиси пропилена в качестве

эмульгаторов. По данным ИК-спектроскопии всех тестируемых дисперсий ( таблица 6.1) только в спектре дисперсии Neoxil 965 фиксируются деформационные колебания в области  $3400\text{ см}^{-1}$  - $3500\text{ см}^{-1}$  . Этот отличительный факт – наличие широкой полосы - можно предположительно толковать как присутствие в импортной дисперсии соэмульгатора, возможно оксиэтилированного алкилфенола. Валентным колебаниям ОН- групп соответствует широкая размытая полоса в области  $3300\text{ см}^{-1}$ , что характерная для межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей.

Для сравнительной идентификации был получен ИК-спектр оксиэтилированного нонилфенола, успешно протестированного в разделе 5.2 для создания стабильных эмульсий смолы ЭД-20. Прибор фиксирует широкую полосу с оцифрованным волновым числом  $3465.45\text{ см}^{-1}$  ( рисунок 6.5 ).

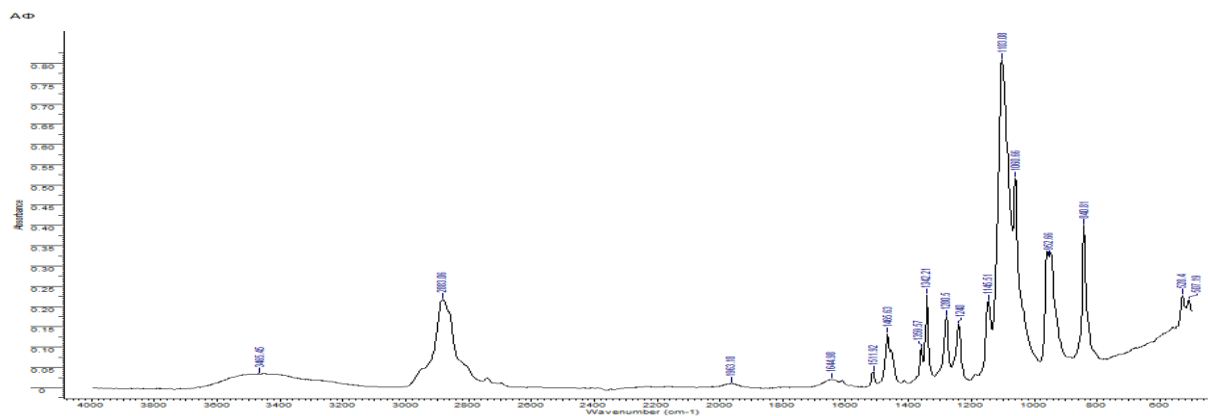


Рис. 6.5. ИК-спектр оксиэтилированного алкилфенола.

Аналогичное по методологии исследование выполняли с помощью масс-спектрометрии.

Масс-спектры эпоксидных смол торговых марок ЭД-20 и Epicote828 практически идентичны. В обоих случаях молекулярный пик  $363\text{ (Na}^+)$  имеет максимальную интенсивность. Зарегистрированы фрагменты с массой  $423,517$  и самый тяжелый  $647$  (рисунки 6.6-6.7).

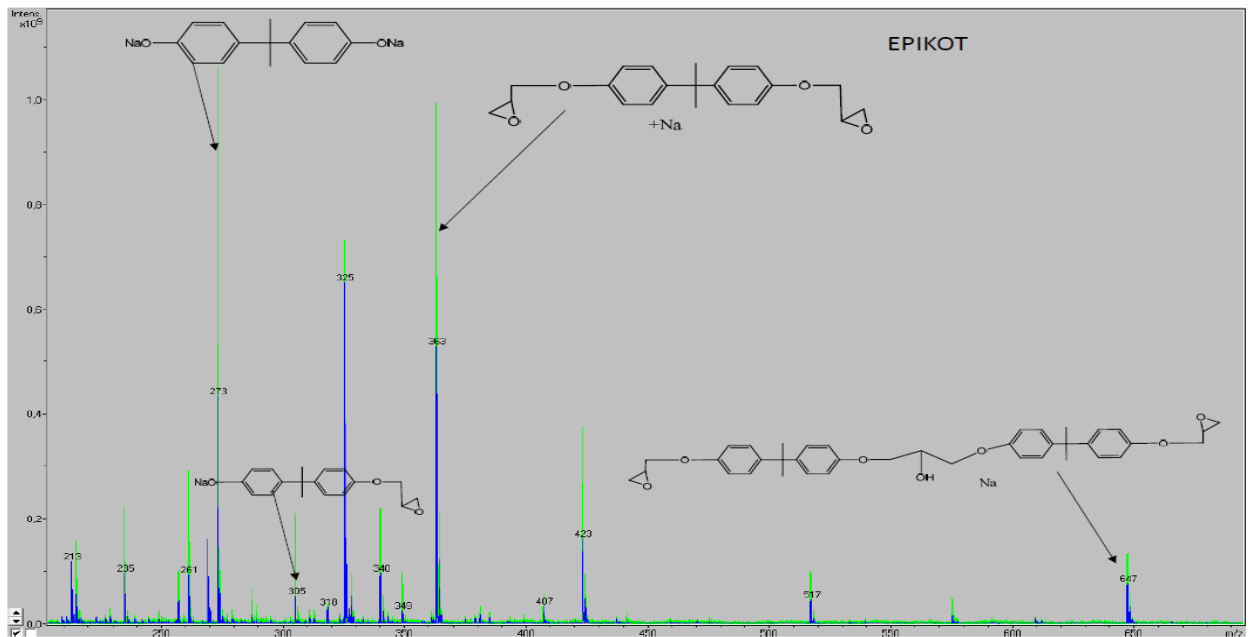


Рис. 6.6. Масс-спектр эпоксидной смолы Epikote 828

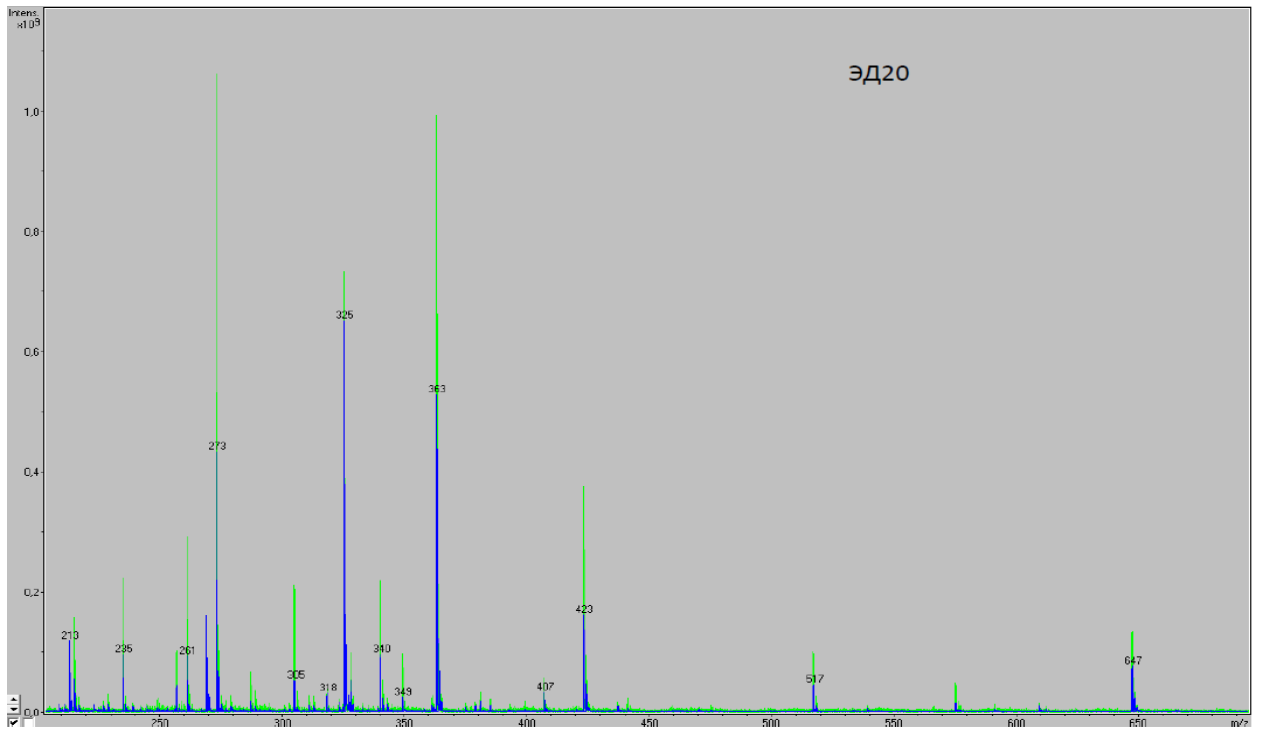


Рис. 6.7. Масс-спектр эпоксидной смолы ЭД-20

В масс-спектрах импортной дисперсии и дисперсии ЭДСВ-95 аналогично характеристические ионы имеют массу 363 и 325. По остальным пикам также высокая идентичность расщеплению молекул эпоксидных смол на основе которых получены дисперсии. Ионных пиков с массой более 1000 не зафиксировано. В масс-спектре импортной дисперсии наблюдается молекулярный ион 249 (рисунки 6.8.-6.9)



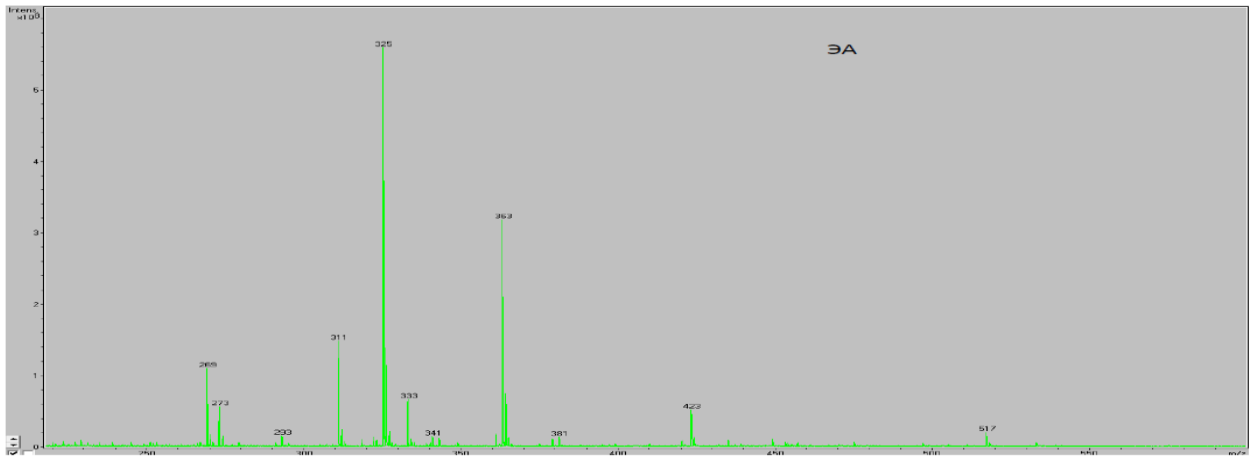


Рис.6.8. Масс-спектр водной эпоксидной дисперсии ЭДСВ-95

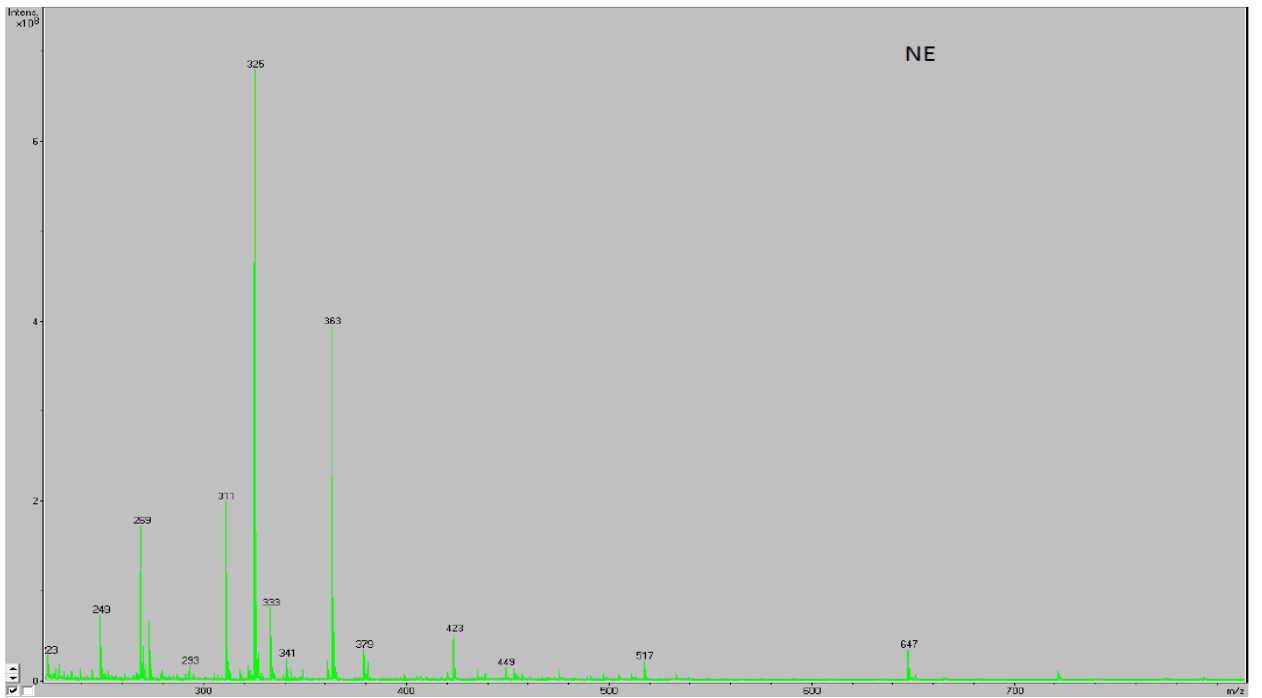


Рис.6.9. Масс-спектр водной эпоксидной дисперсии Neoxil 965

Получен четкий MALDI масс-спектр оксиэтилированного алкилфенола в области масс ионных пиков 1000-3250, приведен на рисунке 6.10.

## МАЛДИ оксиэтилированного нонилфенола

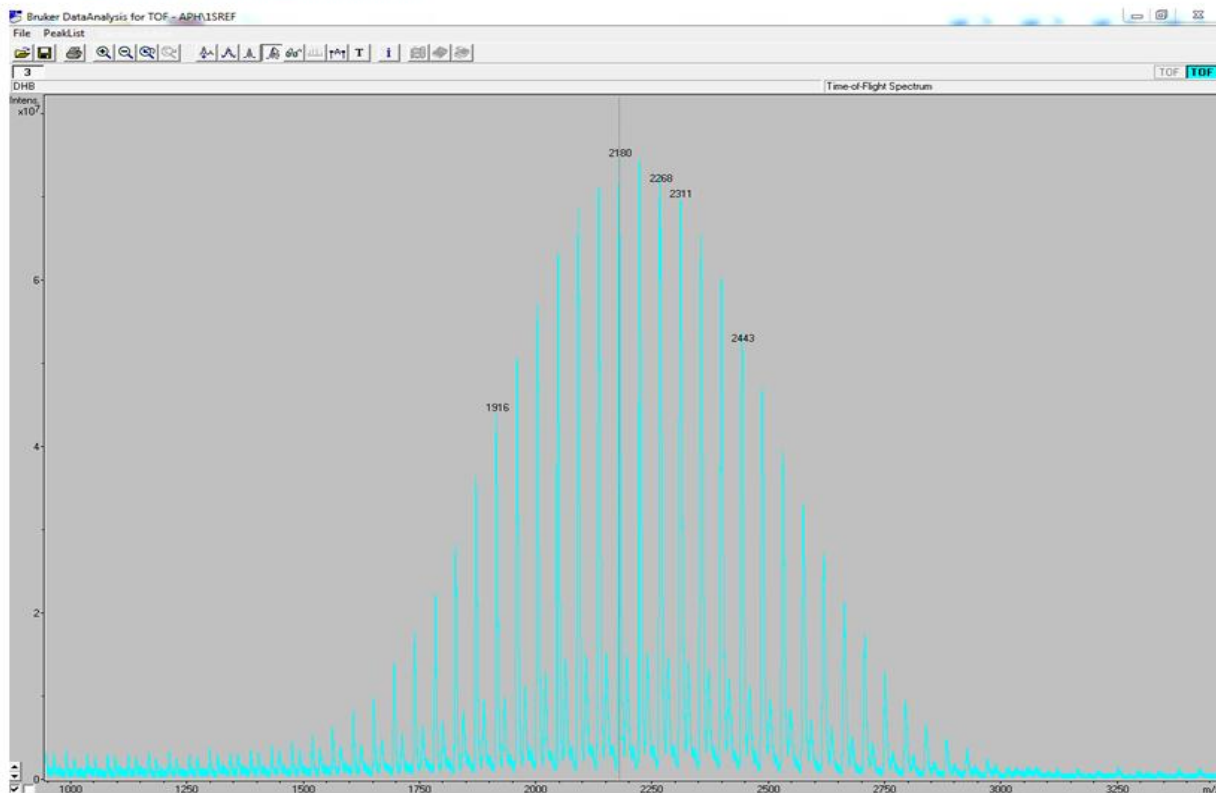


Рис.6.11. МАЛДИ-спектр оксиэтилированного алкилфенола

Расшифровка точного состава эпоксидной дисперсии импортного производителя не являлась задачей нашего исследования. Выполненное спектральное исследование с достаточной достоверностью позволяет предположить, что основным эмульгатором дисперсии Neoxil 965 является по химии сополимер окиси этилена и окиси пропилена с соэмульгатором на основе алкилфенола оксиэтилированного.

Было выполнено ИК-спектроскопическое исследование всех разработанных водных эпоксидных дисперсий по таблице 6.1. ИК-спектры всех дисперсий на основе ЭД-20 содержат пики  $772.9 \text{ см}^{-1}$  -  $773.4 \text{ см}^{-1}$  (рисунок 6.12). В спектре импортной дисперсии волновое число  $771.6 \text{ см}^{-1}$ .

Основной определяющий спектр широкий у основания пик оцифрован прибором волновыми числами  $948,8 \text{ см}^{-1}$  -  $949,5 \text{ см}^{-1}$

Этот пик включает колебания с максимумом поглощения в области  $\nu = 1100 \text{ см}^{-1}$ , характерный для большого числа монотонно повторяющихся простых эфирных связей и соответствующий в нашем случае эмульгаторам- сополимерам окиси этилена и окиси пропилена.

В ИК-спектрах всех разработанных дисперсий проявляются колебания в областях  $1510,8 \text{ см}^{-1}$  -  $1511,2 \text{ см}^{-1}$  и  $1608,8 \text{ см}^{-1}$  -  $1609,7 \text{ см}^{-1}$ , они сравнительно малоинтенсивные.

Рисунок 6.12

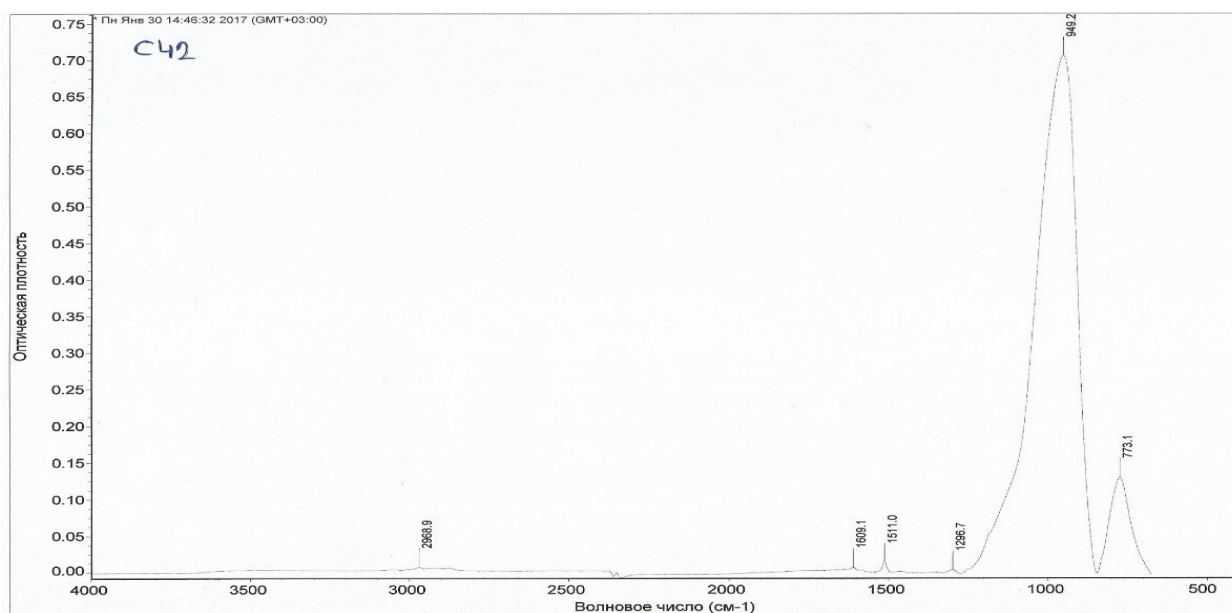


Рис 6.12. ИК-спектр водной дисперсии марки С-42.

С помощью ИК-спектроскопии с шагом оптической плотности 0.0005 выявлены особенности:

- в ИК-спектрах высокого разрешения дисперсий ЭДСВ-95, Medium и Minimum в области 2500 см<sup>-1</sup> -3000 см<sup>-1</sup> определяются характерные колебания при 2872,5 см<sup>-1</sup> - 2873,7 см<sup>-1</sup>. При этом соотношение интенсивности этих полос меняется пропорционально концентрации блоксополимера окиси этилена и окиси пропилена-эмульгатора в рецептуре дисперсий (Рисунки 6.13- 6.15).

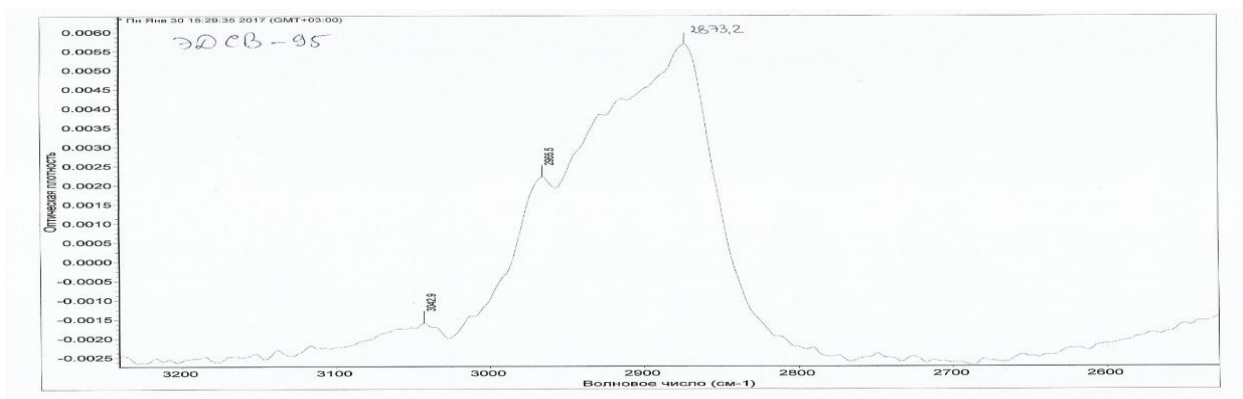


Рис. 6.13. Область поглощения 2600см<sup>-1</sup> – 3200 см<sup>-1</sup> ИК-спектра дисперсии ЭДСВ-95.

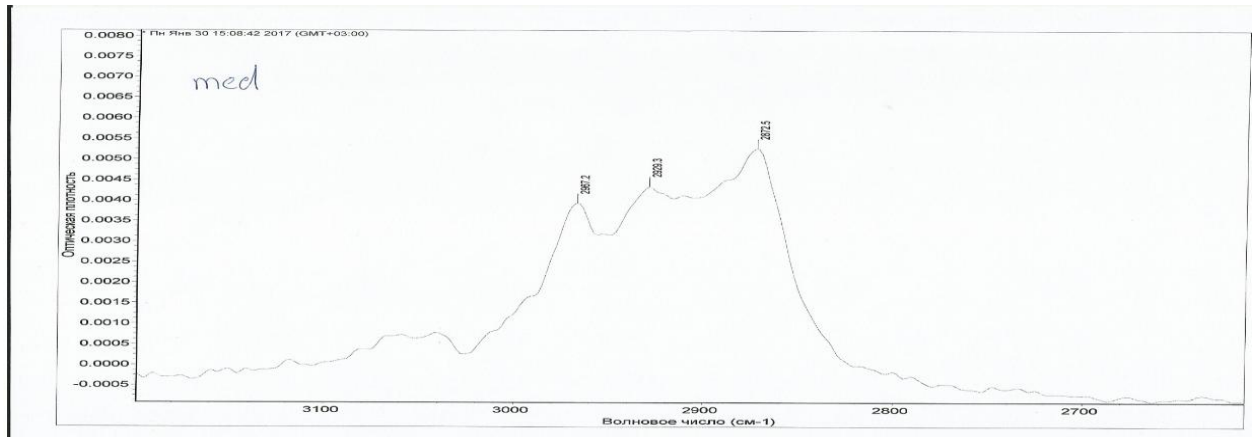


Рис.6.14 Область поглощения 2600см-1 – 3200 см-1 ИК-спектра дисперсии Medium.

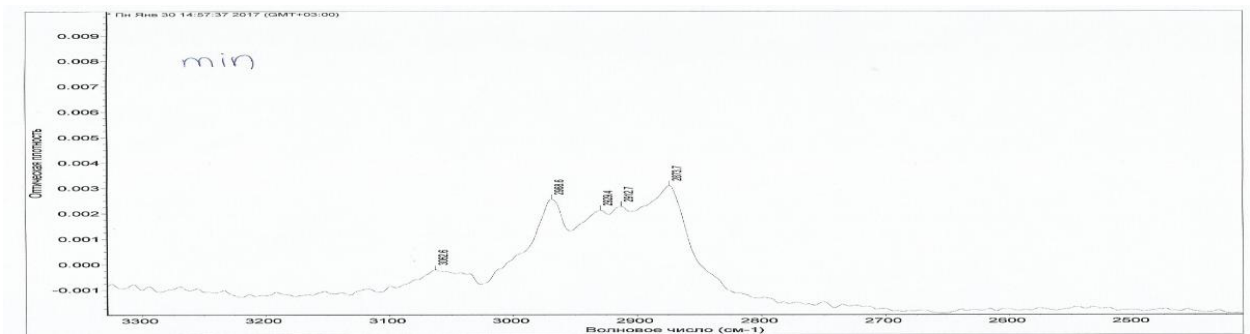


Рис.6.15 Область поглощения 2600см-1 – 3200 см-1 дисперсии ИК-спектра дисперсии Minimum

-в ИК-спектрах дисперсий P1и P9 в обсуждаемой области максимальная интенсивность колебаний при 2968,4 см-1-2969,5 см-1(рис.6.16 и 6.17).

В ИК-спектрах дисперсий P14 и C42 дополнительно идентифицируется поглощение при 2916,4 см-1(рис.6.18)

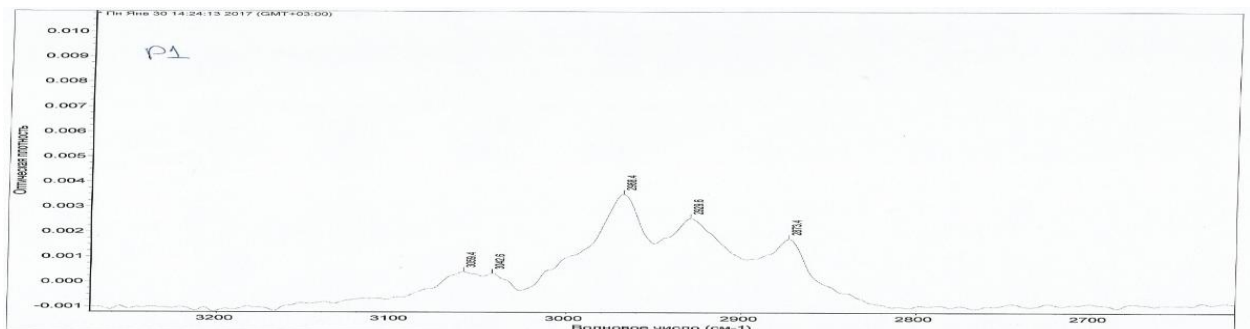


Рис.6.16. Область поглощения 2600см-1 – 3200 см-1 ИК-спектра дисперсии P-1.

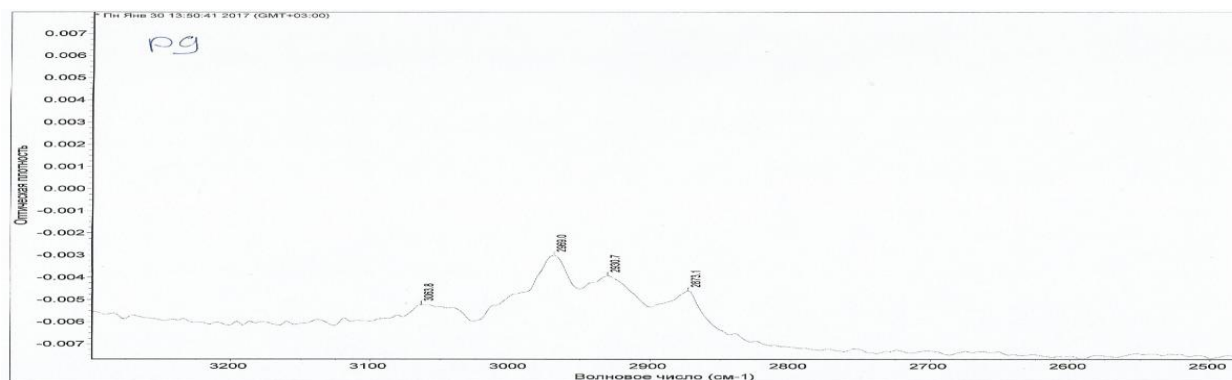


Рис.6.17. . Область поглощения 2600см-1 – 3200 см-1 ИК-спектра дисперсии P-9

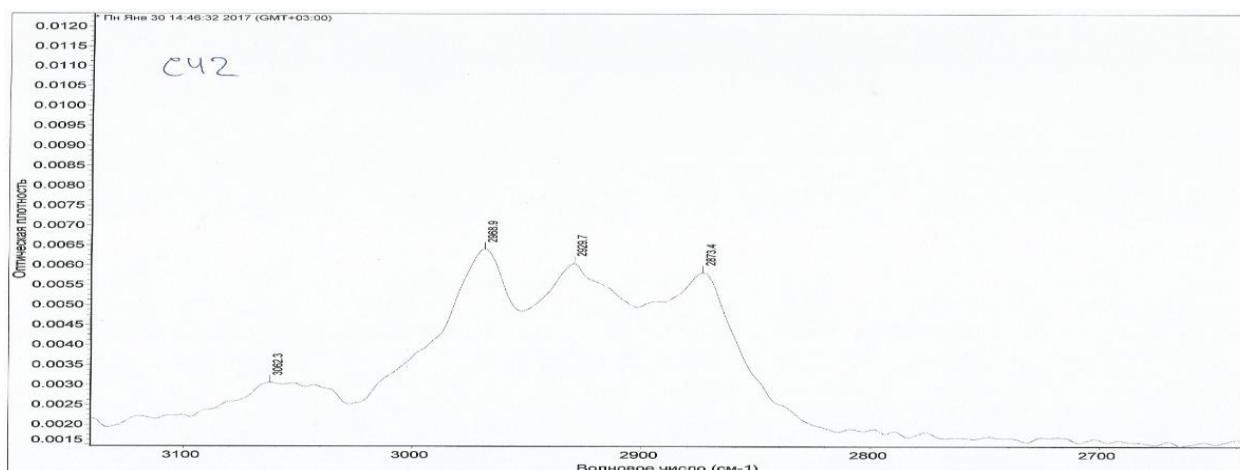


Рис.6.18. . Область поглощения 2600см-1 – 3200 см-1 ИК-спектра дисперсии C-42

-Импортная дисперсия в обсуждаемом интервале колебаний имеет пик при 2967,9 (рис.6.19). Возможно эмульгатор ближе к полксамеру 338, используемому при получении дисперсий P1 и P9. Интенсивность полос выше, можно предполагать, что концентрация эмульгатора 5-10%масс. Широкая размытая полоса при высоком разрешении определена с пиком 3477,8, что хорошо согласуется с ИК-спектром алкилфенола модифицированного (рис.6.20).

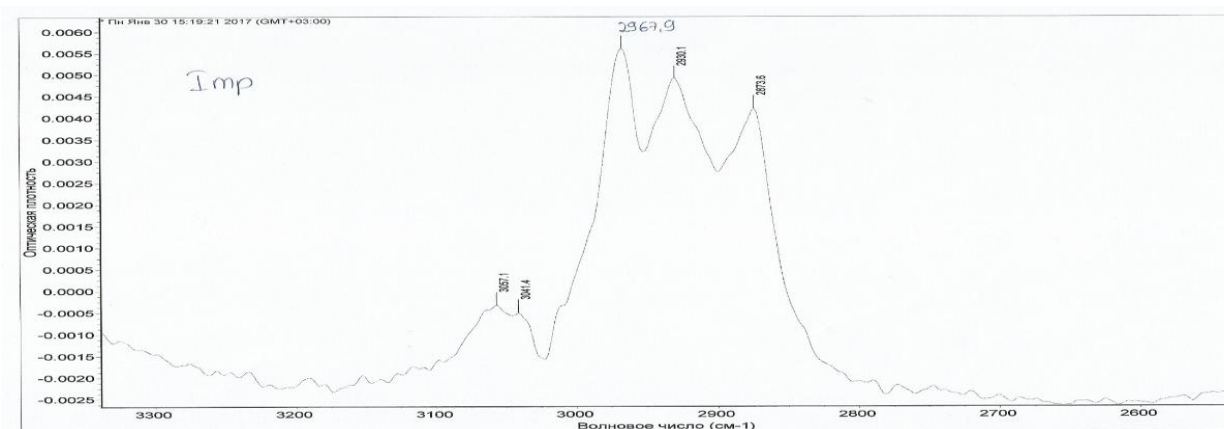


Рис.6.19. Область поглощения 2600см-1 – 3200 см-1 ИК-спектра дисперсии Neoxil 965.

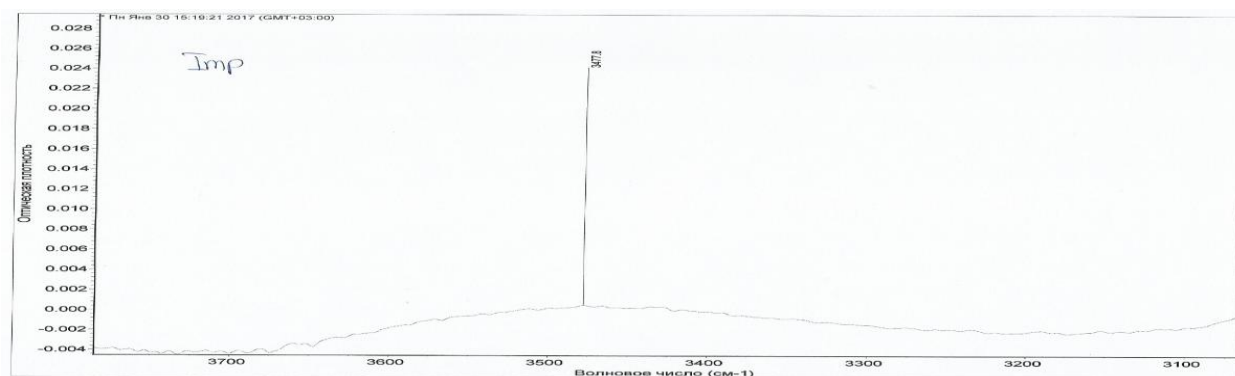


Рис.6.20. Область поглощения 3200см-1 – 3700 см-1 ИК-спектр дисперсии Neoxil 965

Выполненные исследования с помощью методов современной спектроскопии позволили впервые получить достоверные знания по водным дисперсионным системам на основе эпоксидной смолы ЭД-20. Полученные спектральные характеристики могут быть полезны при анализе и идентификации водных эпоксидно-диановых дисперсий, в том числе пленкообразователей для армирующих волокнистых материалов.

## 6.2 Определение дисперсионного распределения частиц и поверхностного натяжения разработанных водных эпоксидных дисперсий

Важным требованием, предъявляемым к водным дисперсиям эпоксидных смол, используемым при выработке армирующих волокон является определенный размер частиц дисперсии – требуемой технологичностью обладают, как правило, эмульсии со средним размером частиц более 2 микрон. Пленкообразователь является основным по массе компонентом состава замасливателя и определяет размер частиц всей эмульсии.

Исследование дисперсионного состава тестируемых дисперсий по таблице 6.1 выполнено на приборе Malvern Zetasizer модели Nano -S90. В качестве размера частиц указывали величину Z-среднего. z-средний диаметр представлял собой средний гидродинамический диаметр и рассчитывался согласно международному стандарту для динамического светорассеяния ISO 13321. Результаты тестирования представлены в таблице 6.4 и на рисунках 6.22- 6.24.

Таблица 6.4 Дисперсионный состав тестируемых дисперсий эпоксидных смол.

№	Марка	Z-Average (d.nm)	Pdl
1	ЭДСВ-95	1138	0,343
2	medium	826	0,249
3	minimum	955	0,221
4	Import	281	0,134
5	P1	409	0,176
6	P9	489	0,166

7	P14	331	0,165
8	C42	495	0,120

Все тестируемые дисперсии имеют требуемый размер частиц менее 2 микрон и узкое распределение частиц, что свидетельствует об эффективности разработанных технологий диспергирования. Наибольшими по эксперименту частицами распределяется эпоксидная смола ЭД-20 в воде при использовании блок-сополимера окиси этилена и окиси пропилена с молекулярной массой 20000. Средний размер частиц дисперсии ЭДСВ-95 около 1 микрона. Уменьшение количества используемого эмульгатора и интенсификация перемешивания привела к некоторому уменьшению размера частиц. Рисунок 6.22.

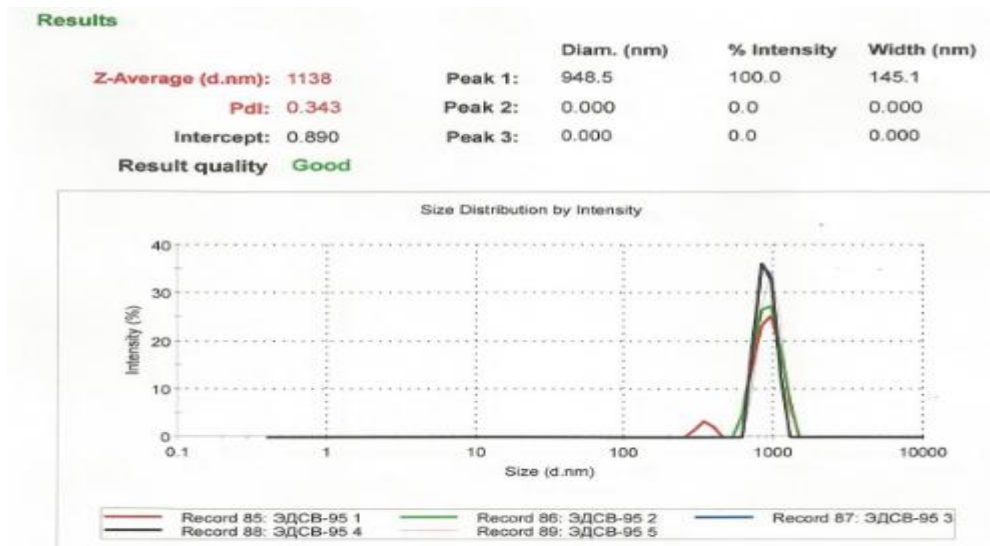


Рис. 6.22. Средний размер частиц дисперсии ЭДСВ-95

Наименьшие частицы определены у дисперсии импортного производителя. Средний размер порядка 250 нм ( Рисунок 6.23).



Рис. 6.23. Средний размер частиц дисперсии импортного производителя

Приближается к этой торговой марке по дисперсионному составу разработанная эмульсия P14 со средним размером частиц 330 нм ( Рисунок 6.24).

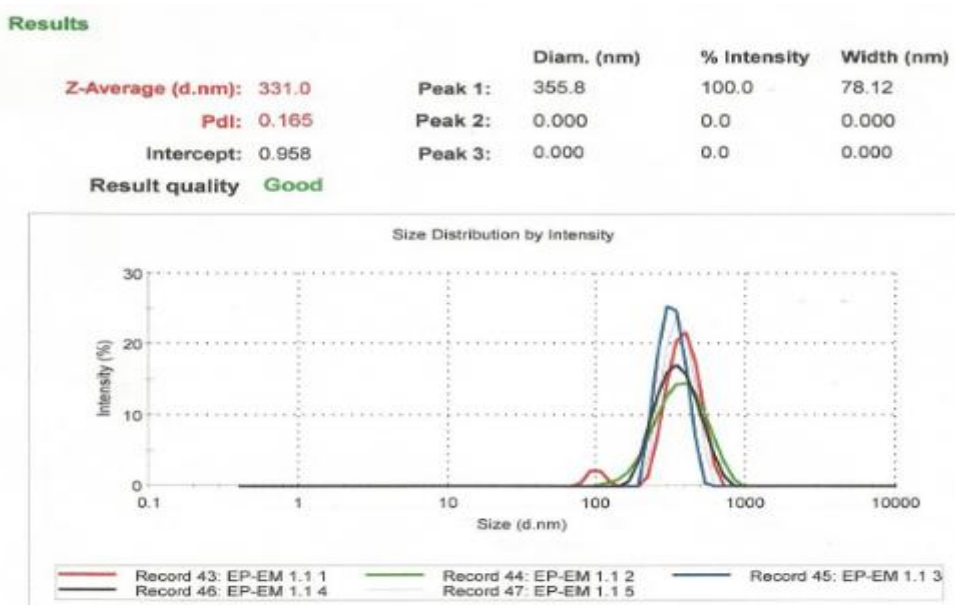


Рис. 6.24. Средний размер частиц дисперсии P-14

Выполненное изучение дисперсионного состава водных дисперсий на основе смолы ЭД-20 подтвердило эффективность и перспективность разработанных технологий получения стабильных дисперсий.

Все разработанные дисперсии устойчивы и имеют малый размер частиц, что позволяет рекомендовать их для опытно-промышленного опробования в качестве



основного пленкообразователя составов для обработки армирующих волокнистых материалов для эпоксидных композитов.

Все тестируемые водные эпоксидные дисперсии представляют собой эмульсии прямого типа.

Поверхностно-активные вещества образуют структурно-механический барьер, обеспечивающий устойчивость эмульсий. Неустойчивость эмульсий связана с избытком межфазной энергии, а эмульгаторы должны снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз. ПАВ увеличивают продолжительность жизни отдельной капли и всей эмульсии [288].

На границе раздела двух несмешивающихся жидкостей существует избыток свободной энергии, называемой поверхностной энергией (ES). Состояние молекул поверхностного слоя существенно отличается от молекул, находящихся в объеме [292].

Силовые поля в объеме скомпенсированы, так как равномерно расположенные частицы практически одинаковы. Молекулы поверхностного слоя взаимодействуют как с молекулами одной фазы, так и с молекулами другой фазы, в результате чего равнодействующая молекулярных сил в поверхностном слое не равна нулю и направлена внутрь той фазы, с которой взаимодействие больше.

При постоянных температуре и давлении поверхностная энергия ES (или свободная поверхностная энергия Гиббса  $G_s$ ) пропорциональна площади поверхности раздела фаз (S):

$$ES = \sigma \times S. (1)$$

Величина  $\sigma$  называется поверхностным натяжением. Из уравнения (1) следует, что для индивидуального вещества поверхностное натяжение есть поверхностная энергия, приходящаяся на единицу площади поверхности

(удельная поверхностная энергия):

$$\sigma = E_s / S. (2)$$

Запас свободной энергии Гиббса любой системы самопроизвольно стремится к уменьшению. Для создания новой поверхности требуется работа A, пропорциональна величине площади поверхности раздела фаз S.

В общем случае поверхностное натяжение по физическому смыслу можно рассматривать как работу (A) образования единицы площади поверхности:

$$\sigma = A/S. (3)$$

Вода имеет большое поверхностное натяжение, обусловленное межмолекулярными силами, называемыми водородными связями. Поверхностное

натяжение воды на границе с воздухом при 25°C имеет поверхностное натяжение 71,97 мДж/м<sup>2</sup>.

Величина поверхностного натяжения на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей зависит от разности их полярностей.

Чем меньше поверхностное натяжение на границе двух жидкостей, тем больше их взаимная растворимость. При полной взаимной растворимости жидкостей межфазное поверхностное натяжение равно нулю, так как исчезает поверхность раздела фаз [292].

Поверхностно-активные вещества менее полярны чем вода, в результате понижается поверхностное натяжение.

Углеводородные радикалы ПАВ выталкиваются из воды на поверхность. Чем длиннее углеводородный радикал, тем сильнее он выталкивается из воды на поверхность, тем выше поверхностная активность ПАВ.

В общем случае поверхностная активность зависит от соотношения не полярных и полярных групп в молекуле ПАВ.

При небольшой концентрации ПАВ молекулы располагаются горизонтально или под углом расположения жидкости. Полярные группы остаются в воде, углеводородные радикалы находятся в газовой фазе - правило уравнивания полярностей Ребиндера.

Действие эмульгаторов основано на способности поверхностно-активных веществ (ПАВ) снижать энергию, необходимую для создания свободной поверхности раздела фаз концентрируясь на поверхности раздела смешивающихся фаз, ПАВ снижают межфазное поверхностное натяжение и обеспечивают длительную стабильность композиции. В зависимости от природы ПАВ они ускоряют образование и стабилизируют тип эмульсии в той дисперсионной среде, где они лучше растворимы.

Таблица 6.5 Зависимость поверхностного натяжения от концентрации тестируемых дисперсий, T=25°C, влажность воздуха 90%

Тестируемый образец	Концентрация, %					
	0 (Н <sub>2</sub> О)	0,001	0,01	0,1	1	20
Дисперсия Р-9	72	68,1	64,54	63,7	62,32	61,84
Дисперсия Р14	72	66,08	63,06	58,22	55,1	54,37
Импорт	72	67,96	63,66	60,59	60,48	58,68
Дисперсия Min	72	66,03	65,53	65,02	64,46	63,93
Дисперсия ЭДСВ	72	62,41	58,95	57,82	57,4	56,32

Дисперсия Med	72	66,84	65,11	64,91	64,06	63,52
Дисперсия С42	72	52,79	49,99	49,43	49,37	48,60
	0%	0,00125%	0,025%	0,5%	5%	20%
Дисперсия Р-1	72	67,87	65,61	63,88	63,21	62,65

Изучено влияние полоксамеров использованных для создания стабильных дисперсий эпоксидных смол на поверхностное натяжение разбавленных водных составов методом Дю-Нуи (таблица 6.5).

Установлено, что уменьшение концентрации эмульгатора с молекулярной массой 20000 в тестируемом ряду дисперсия ЭДСВ-95-дисперсия medium- дисперсия minimum приводит к значительному повышению значения поверхностного натяжения от 56 мДж/м<sup>2</sup> до 63 мДж/м<sup>2</sup> (Рисунок 6.25).

Дисперсии смолы ЭД-20, полученные с помощью полоксамера с молекулярной массой порядка 14000 методом растворной или расплавной технологии обладают практически одинаковым поверхностным натяжением. Так для дисперсий Р1 и Р9 определены значения поверхностного натяжения в концентрационном диапазоне 1%-20% масс порядка 62-63 мДж/м<sup>2</sup> (рис.6.26).

Смесь полоксамеров с наименьшими по эксперименту молекулярными массами 8400 и 6500 при разработке дисперсии Р14 позволила существенно снизить поверхностное натяжение разбавленных составов до значений 54-55 мДж/м<sup>2</sup>.

При увеличении концентрации этой системы эмульгаторов определено снижение поверхностного натяжения водной дисперсии смолы ЭД-20.

Наилучший результат по эксперименту- наиболее низкое значение поверхностного натяжения разбавленных эмульсий – получен при тестировании дисперсии С42 и составил для концентрации 1%-20% масс - 48-49 мДж/м<sup>2</sup> (рисунок 6.27).

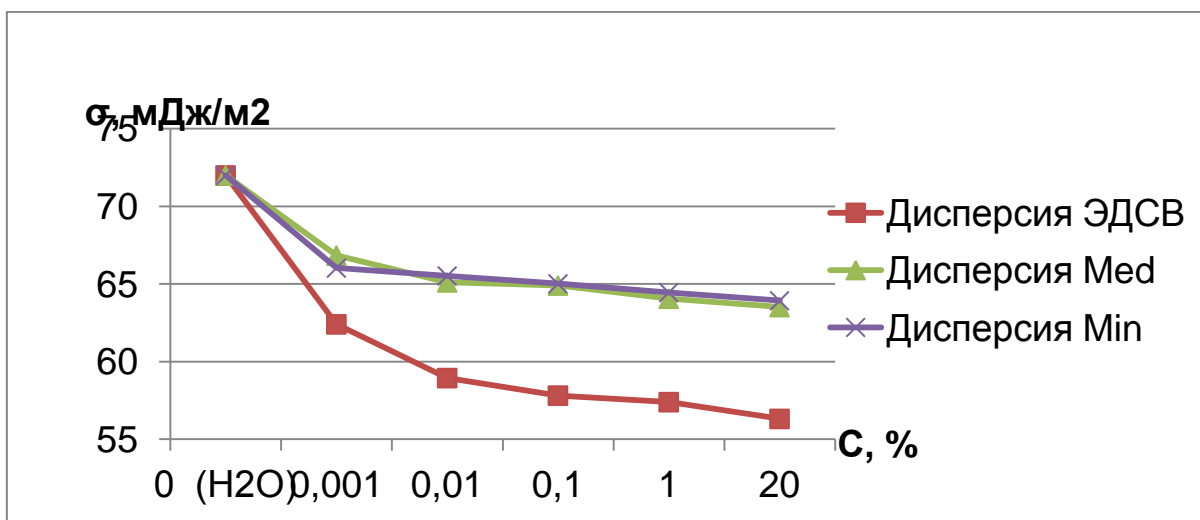


Рис.6.25. Поверхностное натяжение дисперсий отличающихся концентрацией эмульгатора полоксамера

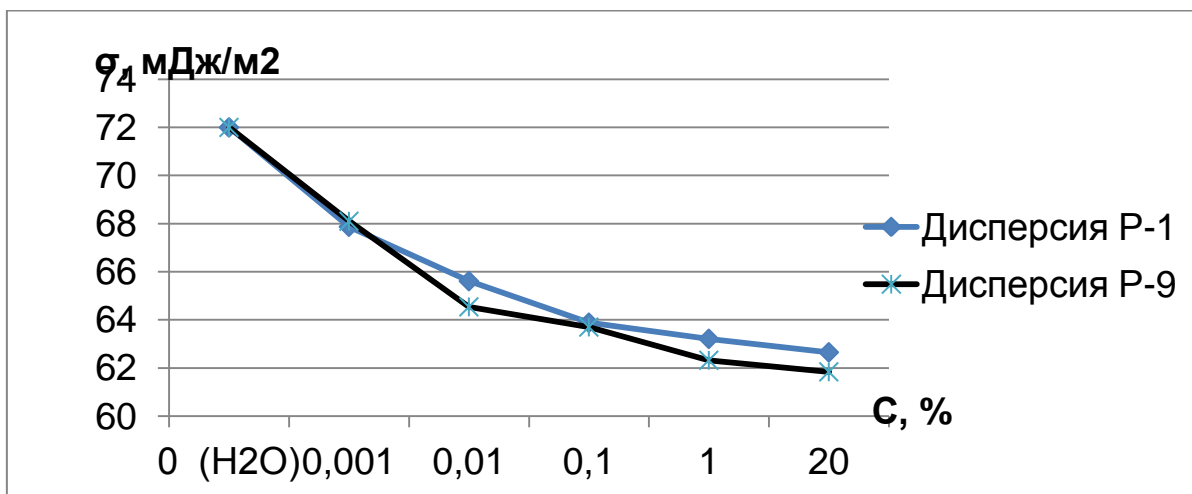


Рис.6.26. Поверхностное натяжение дисперсий отличающихся способом эмульгирования

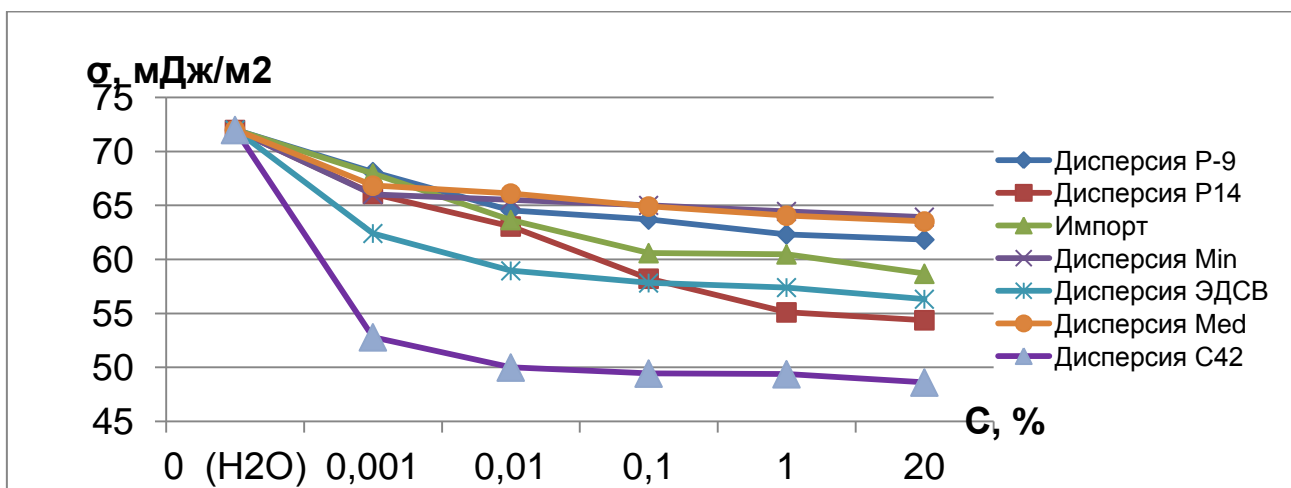


Рис.6.27. Поверхностное натяжение разработанных дисперсий на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с помощью сополимеров окиси этиленаи окиси пропилена.

Таким образом, наилучшей по показателю поверхностное натяжение водных систем по эксперименту является дисперсия С42, полученная на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с помощью системы полоксамеров с молекулярными массами 8400 и 6500 в суммарной концентрации 12%.

### 6.3 Анализ совместимости разработанных дисперсий с текстильно-вспомогательными компонентами и аппретирующими соединениями для обработки армирующих волокон в процессе промышленной апробации, определение показателей свойств полученных материалов

При изучении физико-химического поведения разработанных дисперсий эпоксидной смолы ЭД-20 (таблица 6.1) в водных составах определен оптимальный размер

частиц для всех марок дисперсий и снижение уровня поверхностного натяжения при концентрациях 1%-20% масс, это рабочие концентрации использования пленкообразователей в составах замасливателей.

Выполнено тестирование по технологическим характеристикам возможности использования дисперсий, в том числе по изучению стабильности при хранении в обычных условиях 5%-ных разбавленных водных дисперсий (условия хранения свежеприготовленных составов в реакторах для подачи на выработку волокон). Технологическое требование не менее 3 суток. После хранения изучена возможность использования в технологии выработки непрерывных стеклянных волокон путем тестирования центрифугирования при 8000 об/мин в течение 10 минут. Результаты тестирования приведены в таблице 6.6.

Таблица 6.6. Изучение устойчивости разработанных дисперсий по требованиям промышленной технологии использования.

				5%-ые составы дисперсий	
№	Марка дисперсии	Средний размер частиц d, nm	Поверхностное натяжение 20%-ных составов, G, мДЖ/м <sup>2</sup>	Устойчивость при хранении, суток	Центрифугирование после хранения в течение 3 суток
1	ЭДСВ-95	1138	56.32	5	стабильна
2	Medium	826	63.52	7	стабильна
3	Minimum	955	63.93	7	стабильна
4	Import	281	58.68	10	стабильна
5	P1	409	62.65	10	стабильна
6	P9	489	61.84	10	стабильна
7	P14	331	54.37	10	стабильна
8	C42	495	48.60	>20	стабильна

Все разработанные дисперсии обладают устойчивостью требуемой по технологии. Далее тестирование выполняли по нанесению на нити: 5%-ными водными эпоксидными дисперсиями обработали нити ВМПС 10x40x8 и БН13x80x4,

Обработанные водными дисперсиями нити приобретают характерный матовый оттенок. Органолептически все нити компактные, мягкие, не образуют углов при складывании, узлы не расползаются. Первичные тесты дисперсий для использования в

качестве пленкообразователей составов для обработки армирующих волокон – положительные.

Необходимо было исследовать совместимость разработанных дисперсий с современными текстильно-вспомогательными химическими компонентами замасливателей для эпоксидных связующих и органофункциональными силанами.

Высокую эффективность при текстильной переработке стеклянных волокон проявляет производное имидазолина торговой марки Замидин А [319]. Наиболее промышленно употребляемыми силанами являются гамма-аминопропилтриэтоксисилан торговой марки А-1100 и 3-глицидоксипропилтриметоксисилан А-187. Модельные составы для обработки волокон и способы их приготовления приведены в таблице 6.7.

Таблица 6.7. Модельные составы для обработки тестируемых волокон

№ п/п	Маркировка	Рецептура
1	Состав 2	5гр дисперсии С-42 в 20 мл воды+10 мл р-ра Замидина А+0.5гр А-1100+вода до 100 мл
2	Состав 4	5гр дисперсии Min в 20 мл воды+10 мл р-ра Замидина А+0.5 гр А-1100+вода до 100 мл
3	Состав 6	5гр дисперсии С-42 в 20 мл воды+10 мл р-ра Замидина А+0.5 гр А-187+вода до 100 мл
4	Состав 8	5гр дисперсии Min в 20 мл воды+10 мл р-ра Замидина А+0.5 гр А-187+вода до 100 мл
5	Состав 9	5гр дисперсии Р-9 в 20 мл воды+10 мл р-ра Замидина А+20 мл А-1100+вода до 100 мл
6	Состав 10	5гр дисперсии С-42 в 20 мл воды+10 мл р-ра Замидина А+0.5 гр А-1100+0.5 гр А-187+вода до 100 мл
7	Состав 12	5гр дисперсии Min в 20 мл воды+10 мл р-ра Замидина А+0.5гр А-187+0.5 гр А-1100+вода до 100 мл
8	Состав 13	5гр дисперсии Р-1 в 20 мл воды+10 мл р-ра Замидина А+0.5 гр А-187+вода до 100 мл
9	Состав 14	5гр дисперсии Р-9 в 20 мл воды+10 мл р-ра Замидина А+0.5 гр А-1100+вода до 100 мл
10	Состав 17	5гр дисперсии Р-14 в 20 мл воды+10 мл р-ра Замидина А+0.5 гр А-187+вода до 100 мл

Все компоненты модельных составов по таблице 6.7 совместимы в композиции, которые представляют собой стабильные при хранении в течение 3 суток эмульсии белого цвета, обеспечивающими положительный тест на центрифугирование.

Обработанные модельными составами нити из стекла ВМП марки ВМПС 10x40x8 и из базальта марки БН13x80x4 компактные и представляются по лабораторным тестированиям перспективными для следующих этапов разработки инновационных замасливателей и использования их с целью совершенствования покрытия на поверхности армирующих высокопрочных стеклянных и базальтовых волокон под эпоксидные связующие.

Автор выражает благодарность фирме ООО «Каменный век» за выполненную экспериментальную работу: Оценка технологичности разработанных эпоксидных дисперсий при выработке непрерывных базальтовых волокон, оценка свойств базальтовых ровингов с тестируемыми видами обработки поверхности волокон и прочности микробазальтопластиков на их основе.

На испытания предоставлено 6 образцов разработанных при выполнении работ по главе 5 устойчивых эпоксидных дисперсий. В условиях лаборатории ООО «Каменный век» были определены сухие остатки (содержание нелетучих компонентов) предоставленных дисперсий:

Дисперсия С-42	сухой остаток, масс % - 62,47;
Дисперсия Р-1	сухой остаток, масс % - 53, 07;
Дисперсия Р-9	сухой остаток, масс % - 52,97;
Дисперсия Р-14	сухой остаток, масс % - 53,58;
Дисперсия Medium	сухой остаток, масс % -65,58;
Дисперсия Minimum	сухой остаток, масс % - 62,56.

Для опытно-промышленного тестирования дисперсий была выбрана модельная рецептура замасливателя, в которой менялся только пленкообразующий компонент, т.е. вид дисперсии. Сухой остаток модельного замасливателя рассчитывался и составлял 4,45%.

В лабораторном центре предприятия было изготовлено 6 опытных партий модельных замасливателей в количестве по 20 литров каждого варианта.

Основные технологические показатели по модельным замасливателям:

Состав КВ-1 (С-42):	сухой остаток, масс % - 4,46; рН - 6,46;
Состав КВ-2 (Р-1):	сухой остаток, масс % - 4,48; рН – 6,55;
Состав КВ-3 (Р-9):	сухой остаток, масс % - 4,58; рН – 6,43;
Состав КВ-4 (Р14):	сухой остаток, масс % - 4,44; рН – 6,44;

Состав КВ-5 (Med): сухой остаток, масс %. - 3,61; pH – 6,47;

Состав КВ-6 (Min): сухой остаток, масс %. - 4,46; pH – 6,50.

Все опытные партии замасливателей стабильны, что позволило допустить их до опробования на промышленной установке выработки непрерывных базальтовых волокон.

С помощью каждой из опытных партий замасливателя было вытянуто с питателя № 4 печи №1 по два кега ровинга весом по 5,0 кг.

Свежевыработанный однопроцессный базальтовый ровинг выдерживали и термообрабатывали по технологическим нормам серийного производства. Влагосодержание обработанного базальтового волокна и массовую долю замасливателя тестировали по длине кега при отмоте 3000 метров с внешнего края намотки. Результаты тестирования представлены в таблице 6.

Таблица 6.9. Влагосодержание обработанного базальтового волокна (влага.% масс) и массовая доля замасливателя (замас., % масс) по длине кега.

Состав КВ-1		Состав КВ-2		Состав КВ-3		Состав КВ-4		Состав КВ-5		Состав КВ-6	
влага	замас	влага	замас	влага	замас	влага	замас	влага	замас	влага	замас
0,021	1,101	0,005	0,963	0,018	0,923	0,001	1,009	0,021	0,812	0,009	1,165
0,009	0,438	0,003	0,606	0,001	0,585	0,001	0,558	0,003	0,344	0,001	0,678
0,009	0,444	0,001	0,628	0,004	0,724	0,009	0,502	0,003	0,603	0,001	0,762
0,006	0,622	0,001	0,639	0,002	0,750	0,014	0,528	0,003	0,504	0,001	0,804
0,001	0,548	0,001	0,706	0,001	0,710	0,001	0,518	0,001	0,661	0,001	0,784
0,007	1,137	0,008	1,024	0,001	0,855	0,002	1,112	0,001	0,523	0,001	0,935
0,001	2,899	0,025	2,634	0,029	2,21	0,019	2,269	0,004	2,533	0,007	7,59
0,008	0,715	0,006	0,761	0,008	0,758	0,006	0,705	0,005	0,575	0,003	0,855

Наработанные опытные партии однопроцессного непрерывного базальтового ровинга с диаметром элементарного волокна 19 микрон, тексом пряжи 1200 (вес 1000 метров в граммах) маркировали НБР 19-1200 – марка состава (марка дисперсии) и протестировали на механические свойства сухого жгута в соответствии с международным стандартом ASTM D3822 в лаборатории. Для сравнения на той же установке выработали однопроцессные базальтовые ровинги на промышленных замасливателях КВ-02 (дисперсия ЭДСВ-95) и КВ-12 (дисперсия Import). Полученные данные по прочности сухого жгута базальтового ровинга представлены в таблице 6.10.



Таблица 6.10. Разрывная нагрузка: сухой жгут, мН/текс

Наименование							среднее
НРБ19-1200-КВ-1	675,6	683,4	636,3	674,2	680,8	684,1	672,4
НРБ19-1200-КВ-12	647,4	684,3	555,8	661,4	626,7	628,5	634,0
НРБ19-1200-КВ-2	611	550,6	640,7	654,8	620,2	578,9	609,4
НРБ19-1200-КВ-02	681,7	751,6	723,9	714,1	725,4	707,2	717,3
НРБ19-1200-КВ-3	668,1	635,6	656,1	671,6	588,6	667,4	647,9
НРБ19-1200-КВ-4	637,5	665,8	645,3	678,9	600,3	632,1	643,3
НРБ19-1200-КВ-5	596,4	579,3	549,5	608,1	607,4	537,1	579,6
НРБ19-1200-КВ-6	679,3	649,8	658,4	639,9	681,4	666,5	662,6

Из опытных ровингов были изготовлены микробазальтопластики и испытаны на прочность в соответствии с международным стандартом ISO 9163: 2005 Текстильное стекло. Ровинги. Производство образцов и определение прочности при растяжении протипанных смолрой ровингов [324]. Сравнительные результаты тестирования представлены в таблицах 6. и 6.

Таблица 6.11 Содержание ЭАС связующего в микробазальтопластиках, % масс.

КВ-1	КВ-12	КВ-2	КВ-02	КВ-3	КВ-4	КВ-5	КВ-6
27,73	27,91	27,15	27,94	27,56	27,28	27,93	27,34

Данные по содержанию связующего в микробазальтопластиках свидетельствуют о том, что все тестируемые на поверхности базальтовых волокон опытные эпоксидные покрытия хорошо пропитываются. Прочностные свойства микробазальтопластиков представлены в таблице 6.12.

Таблица 6.12 Прочностные свойства микробазальтопластиков, МПа

Микропластик						среднее
НРБ19-1200-КВ-1	3176,8	2753,3	2864,6	2755,4	3081,8	2926,4
НРБ19-1200-КВ-12	2852,4	2967,1	2817,3	2973,5	2869,4	2895,9
НРБ19-1200-КВ-02	2978,9	2814,4	2740,0	2897,2	2783,0	2842,7
НРБ19-1200-КВ-2	2796,1	2762,6	2748,6	2786,4	2741,0	2766,9
НРБ19-1200-КВ-3	2811,4	2915,3	2824,0	2775,8	2587,0	2782,7
НРБ19-1200-КВ-4	2794,1	2836,1	2898,1	2809,8	2804,6	2828,5
НРБ19-1200-КВ-5	2740,8	2916,8	2636,5	2789,3	2872,5	2791,2
НРБ19-1200-КВ-6	2910,2	2937,6	2957,6	2952,3	2886,0	2928,7

Опытно-промышленное тестирование позволяет заключить, что все разработанные эпоксидные дисперсии могут быть предметом изучения при последующих промышленных тестированиях [233-235,325].

Для обработки непрерывных базальтовых волокон преимуществами обладают марки дисперсий на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с минимальным по эксперименту количеством высокомолекулярного сополимера окисиэтилена и окиси пропилена (ММ 20000), а также с использованием в качестве эмульгирующей системы смеси среднемолекулярных (ММ 6500-8400) полуксамеров.

Для дальнейшего физико-химического тестирования были выбраны модельные составы №№ 2,4,6 и 10 (таблица 6.7), которые методологически могут дать алгоритм сравнения. Были наработаны опытные партии обработанных указанными составами базальтовых нитей БН13-80х4. Партии нитей маркировали сокращенно Б2 (БН13-80х4-состав 2), Б4, Б6, Б10.

На основе этих нитей изготовили микробазальтопластики с целью тестирования с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

В научных исследованиях различных авторов, имеются сведения о наличии двух пиков на ДСК-кривых полимерных композитов. Авторы экспериментально доказывают, что основной большой пик принадлежит температуре стеклования полимерной матрицы. Менее интенсивный пик в области более низких температур описывают как стеклование межфазного слоя [321-323].

Изготовленные для ДСК тестирования микробазальтопластики маркировали, например Б2Т, что означает:

Б – базальтовая нить БН13-80х4 обработанная модельным составом замасливателя №2 и эпоксидное связующее на основе смолы ЭД-20 с отвердителем ТЭАТ-1.

Модельные замасливатели по тестированию №№ 2, 4, 6, 10 (таблица 6.7).

Отвердители эпоксидной смолы ЭД-20 по эксперименту:

- Т - триэтаноламинтитанат - ТЭАТ-1 (ТУ 6-09-11-2119-93).
- П - полиэтиленполиамин - ПЭПА (ТУ 2413-357-00203447-99).
- А - изометилтетрагидрофталевый ангидрид - i-МТГФА (ТУ 38.103149-85).
- Х - модифицированный изометилтетрагидрофталевый ангидрид – ХТ-152 (ТУ 2494-635-11131395-2007).

Л-20- аддукт полиаминов с кислотами растительных масел – ТУ 6-06-1123-98).

В случае использования триэтаноламинтитаната - ТЭАТ-1 в качестве отвердителя смолы ЭД-20 наивысшая температура стеклования  $T_g$  замерена при тестировании микробазальтопластика с обработкой волокон составом №2 и составила 128.8С (таблица 6.8.)

Таблица 6.8 Температура стеклования микробазальтопластиков БН13-80х4-модельный состав-ЭД-20+ТЭАТ-1

Модельный состав	Состав 2		Состав 4		Состав 6		Состав 10	
Середина, ОС	80.5	128.8	83.2	110.0	80.1	103.2	82.7	107.2
Перегиб, ОС	78.6	127.7	78.8	107.0	80.1	104.7	81.1	111.2
Изменение Дж (ГК)	0,073	0,054	0.057	0.102	0.071	0.091	0.054	0.098

Температура стеклования, которая может быть отнесена к межфазной границе раздела, на 30-40С ниже, приблизительно одинакова для всех четырех модельных составов для обработки базальтовых волокон и находится на интервале температур 80.1С-83.2С( рисунок 6.27).

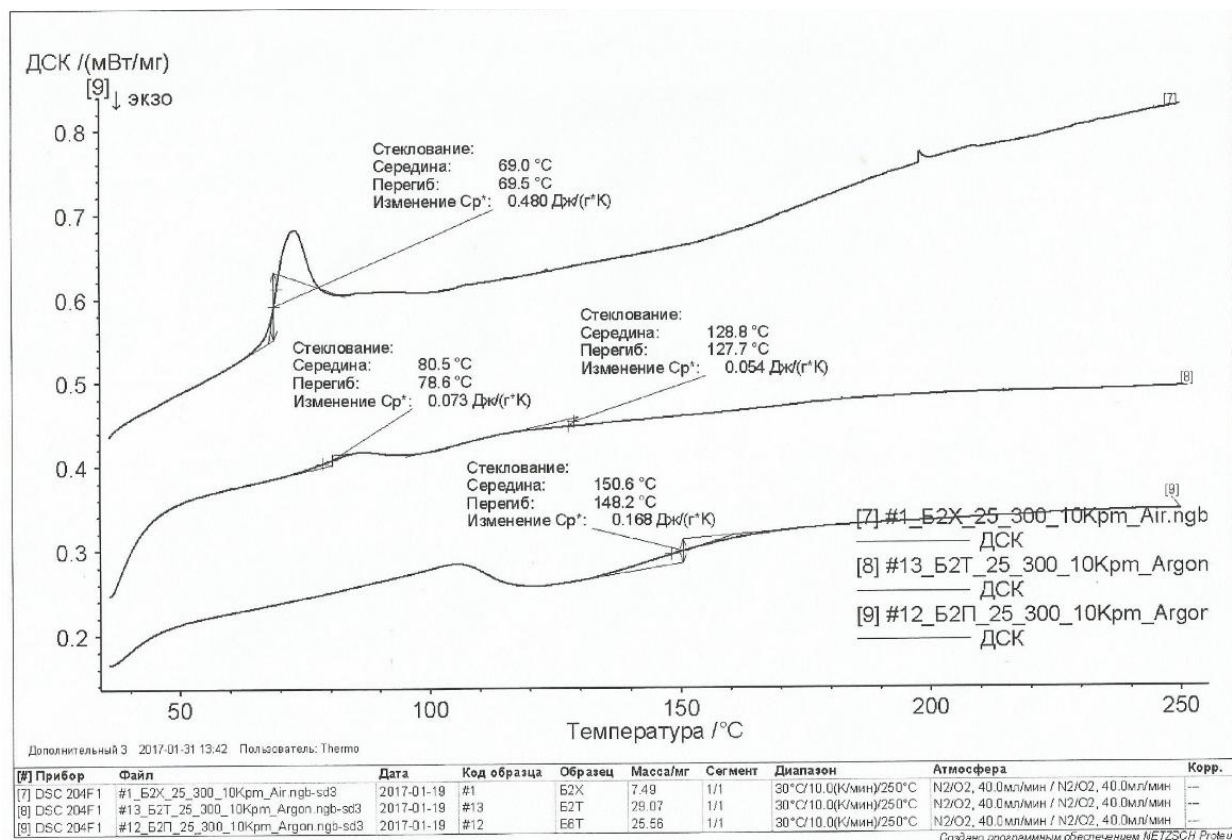


Рисунок 6.27 ДСК кривые микробазальтопластиков с модельным замасливателем – состав №2.

Сравнительный анализ ДСК кривых микробазальтопластиков Б2Т и Б6Т позволяет заключить, что температура стеклования в этом эксперименте практически не зависит от типа использованного в составе для обработки волокон кремнийорганического силана, amino- или глицидоксисилан (рисунки 6.28. и 6.29). При этом важно подчеркнуть, что две эти торговые марки являются наиболее эффективными для обработки армирующих волокон под эпоксидные связующие.

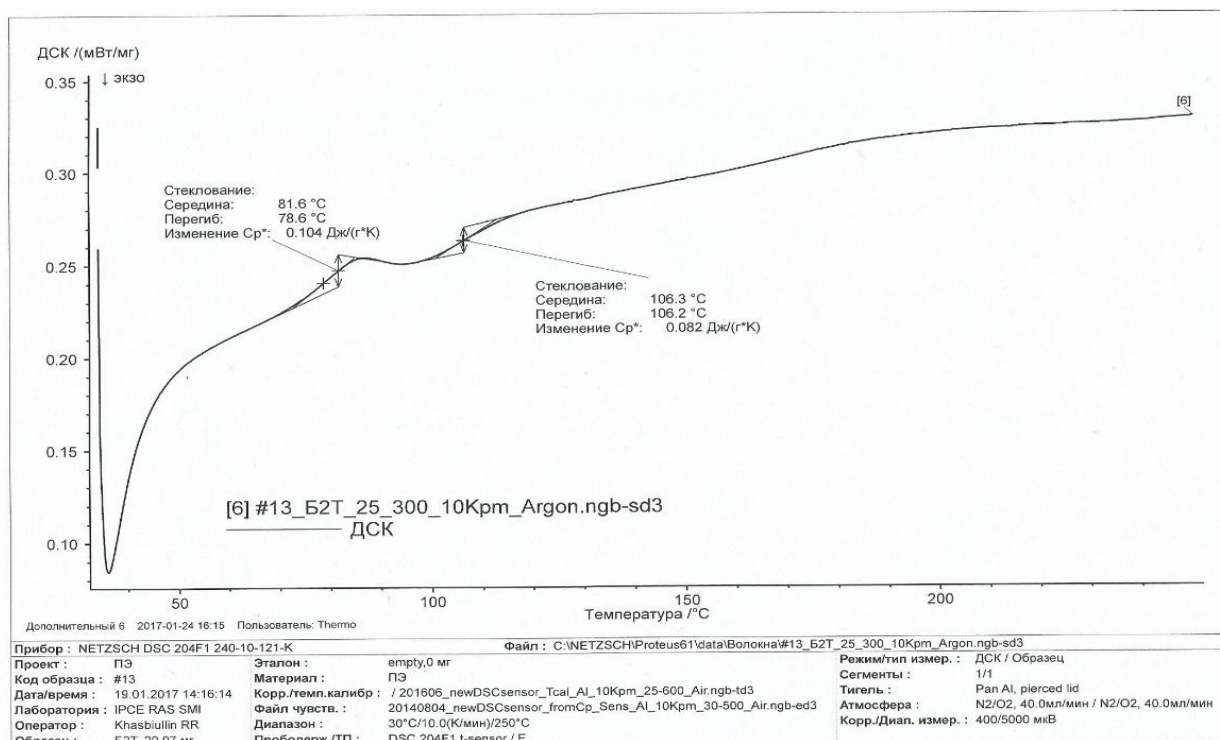


Рисунок 6.28 ДСК кривая микропластика на основе базальтовых нитей, обработанных модельным замасливателем – состав №2, и связующего – эпоксидная смола ЭД-20 + отвердитель ТЭАТ-1.

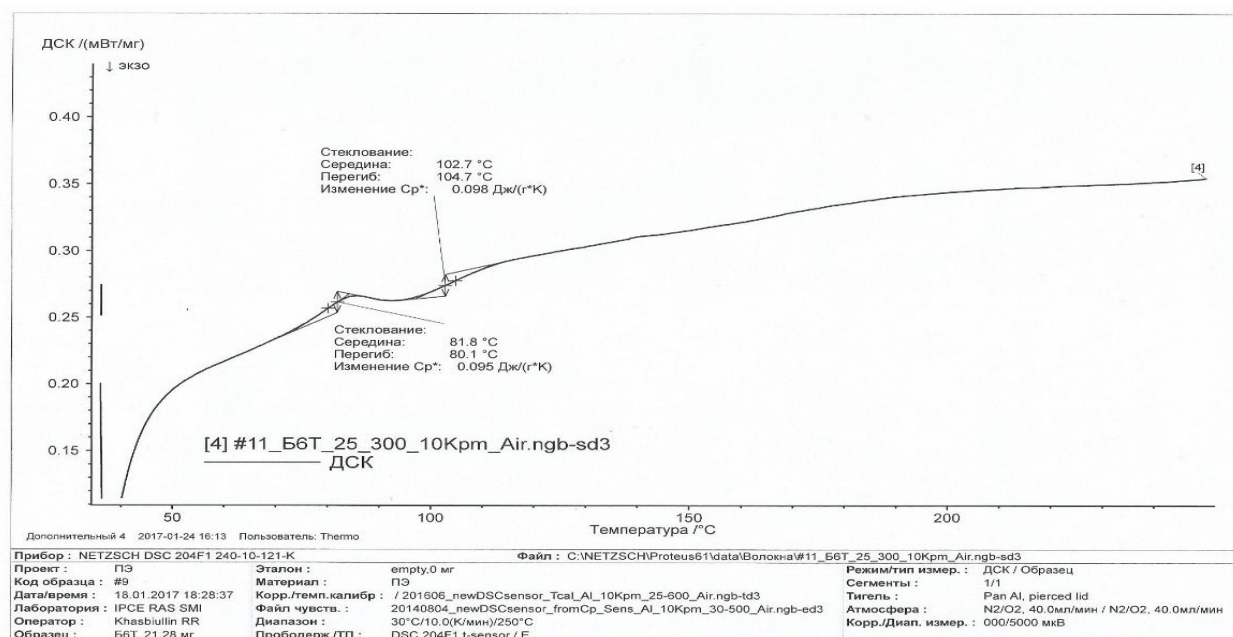


Рисунок 6.29 ДСК кривая микропластика на основе базальтовых нитей, обработанных модельным замасливателем – состав №6, и связующего – эпоксидная смола ЭД-20 + отвердитель ТЭАТ-1.

При использовании в качестве отвердителей эпоксидной смолы ЭД-20 модифицированного изометилтетрагидрофталевого ангидрида торговой марки ХТ-152 и аддукта полиаминов с кислотами растительных масел торговой марки Л-20 температура стеклования  $T_g$  тестируемых микробазальтопластиков существенно ниже. На ДСК кривых один пик с оцифровыванием в температурном интервале 64.3С-69.9С.

Исключение составляет тестирование микробазальтопластика с модельным составом №4. При этой обработке базальтовых волокон  $T_g$  зафиксирована 85.1С, перегиб 85.6С (рисунок 6.30)

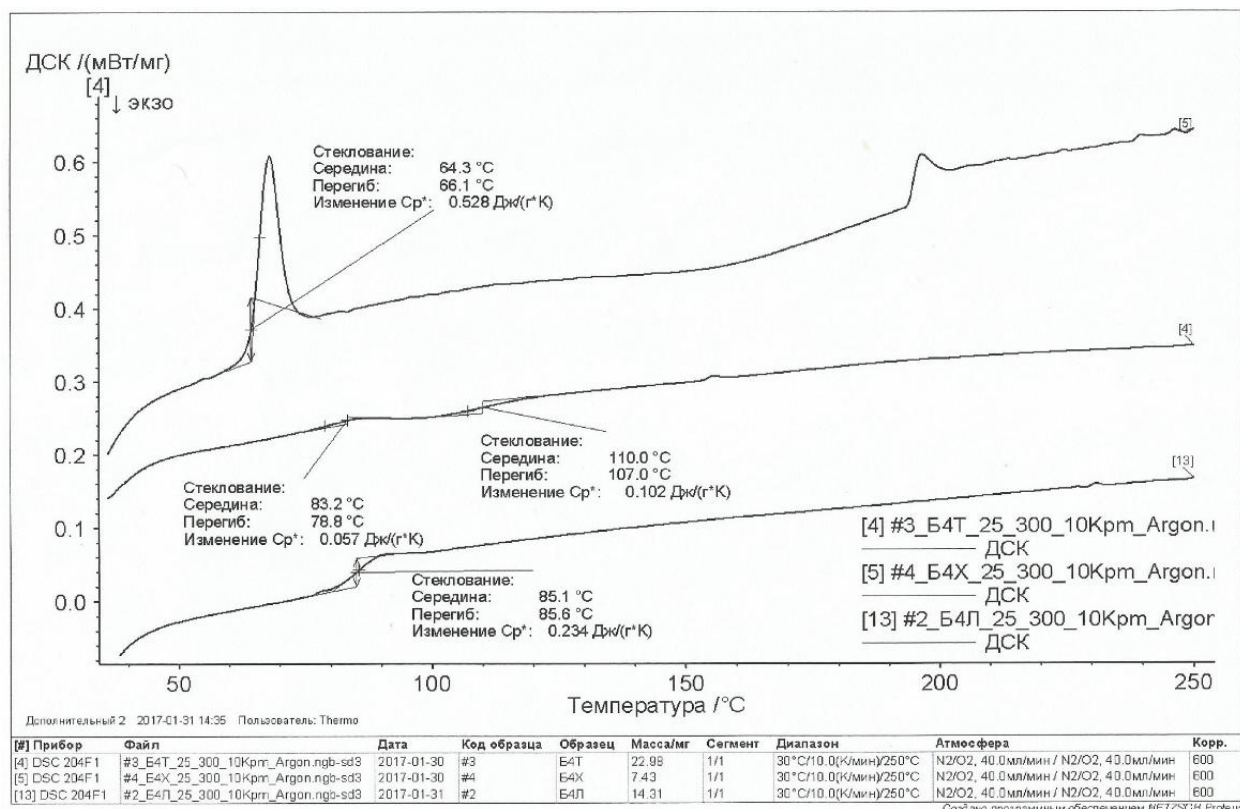


Рисунок 6.30 ДСК кривые микробазальтопластиков с модельным замасливателем – состав №4.

Этот факт предполагает внимательно рассмотреть потенциал дисперсии марки Minimum в составах для обработки базальтовых волокон для армирования эпоксидного связующего на основе смолы ЭД-20 с отвердителем Л-20 или другими отвердителями на основе полиаминов пластифицированных маслами.

Максимальное значение температуры стеклования по исследованию 145,8° С определено при тестировании микробазальтопластика с обработкой волокон составом на основе дисперсии С-42 при отверждении ЭД-20 полиэтиленполиамином ПЭПА ( рисунок 6.31)

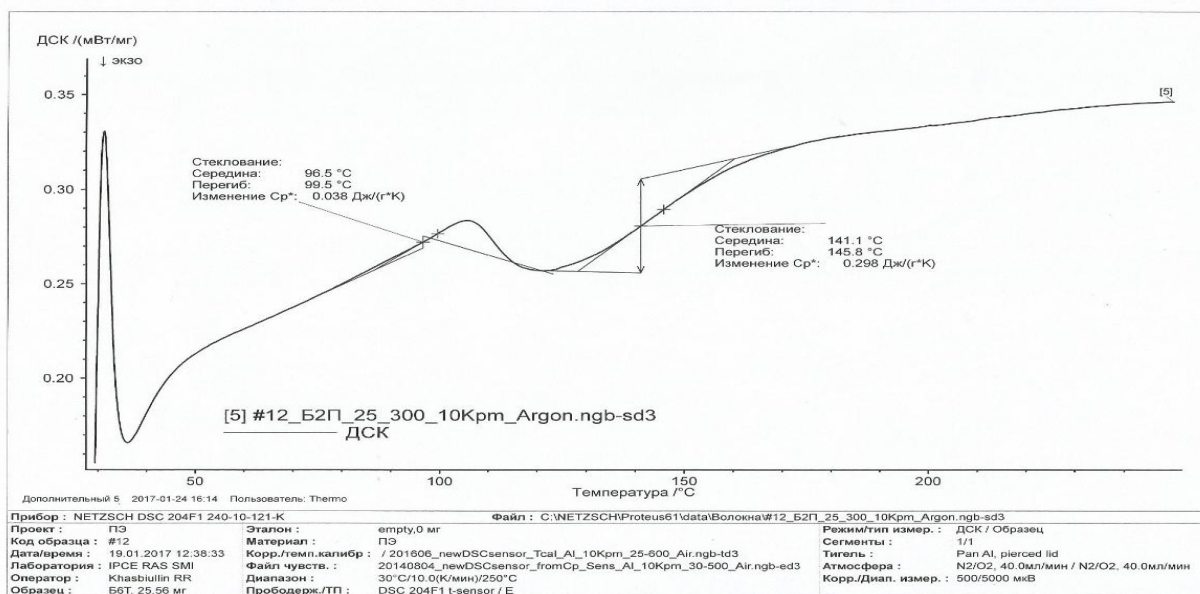


Рисунок 6.31 ДСК кривые микропластика на основе базальтовых нитей, обработанных модельным замасливателем – состав №2, и связующего – эпоксидная смола ЭД-20 и отвердитель полиэтиленполиамин ПЭПА.

Анализ и сопоставление результатов по тестированию микробазальтопластиков методом ДСК показывает, что практически во всех полученных при тестировании микробазальтопластиков ДСК кривых определяется два перегиба.

Выполненные физико-химические исследования водных дисперсий ЭД-20 позволяют рассматривать разработанные эпоксидные дисперсии перспективными для использования в составах для обработки армирующих стеклянных и базальтовых волокон под эпоксидные связующие с различными отверждающими системами.

Таким образом, эта разработка перспективна для создания армирующих волокон для эпоксидных композитов производимых различными современными методами, включая инфузию, пултрузию, намотку и применяемых в авиа-, судо-, машиностроении и социально-бытовой сфере.

## ВЫВОДЫ

1. Предложен и реализован научно–обоснованный подход к модификации поверхности стеклянных и базальтовых волокон новыми замасливателями на основе водных дисперсий эпоксидных смол с целью интенсификации процессов их последующей пропитки эпоксидными связующими, в том числе, в условиях реализации высокопроизводительных технологий производства сверхпрочных полимерных композиционных материалов.
2. Проведен анализ сырьевой базы химической и нефтехимической промышленности российских и мировых производителей поверхностно-активных веществ и реализован обоснованный выбор эмульгирующих, смачивающих, аппретирующих веществ для получения стабильных водных дисперсий эпоксидно–диановых смол и замасливателей на их основе.
3. Теоретически обоснованы и практически реализованы возможности применения в качестве замасливателей для модификации стеклянных и базальтовых волокон водно-дисперсионных эпоксидных систем на основе эпоксидно-диановых смол российского производства, отвечающих технико-экономическим, санитарно-гигиеническим и экологическим требованиям для использования в технологии замасливания при расплавленном формовании стеклянных и базальтовых волокон и последующей их переработки в армирующие материалы.
4. Проведены систематические исследования процесса эмульгирования смолы ЭД-20 в воде с помощью высокомолекулярного блок–сополимера окиси этилена и окиси пропилена (80:20), «сшитого» толуилендиизоцианатом. Установлено, что блок-сополимер эффективен для эмульгирования смолы ЭД–20 в широком диапазоне концентраций.
5. С применением смолы ЭД-20 разработана промышленная технология получения водной эпоксидной дисперсии марки ЭДСВ-95 как основы замасливателя 4с для модификации стеклянных и базальтовых волокон, предназначенных для армирования эпоксидных связующих. Установлено, что дисперсия ЭДСВ-95 обеспечивает высокотехнологичную текстильную переработку обработанных стеклянных и базальтовых волокон в стеклоткани конструкционного назначения типа Т-10, Т(ВМП)-10, ТБ-13, ТСУ8/3, Т(ВМП)-25 и другие.
6. Выполнены системные исследования по усовершенствованию состава замасливателя 4с путем одновременного введения в рецептуру смачивателей и полифункциональных силанов. Исходя из кинетических зависимостей пропитки обработанных волокон эпоксиангидридным связующим установлено сочетание N(β-аминоэтилдивинилбензил)-γ-



аминопропилвинил-бензилтриметоксисилана и алкоксилированных жирных спиртов позволяющее качественно интенсифицировать пропитку модифицированных алюмоборосиликатных волокон типа Е эпоксидными связующими.

7. Впервые определено влияние сочетания в замасливающей композиции для обработки стеклянных и базальтовых волокон на основе замасливателя 4с двух аппретов - полифункционального силелированного полиамидного силана и монофункционального  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана, обеспечивающее эффективность пропитки и достижение высоких показателей прочностных свойств микропластиков на основе высокопрочных стеклянных волокон типа ВМП, но отрицательно влияющее на пропитку обработанных базальтовых волокон и прочностные свойства микробазальтопластиков.

8. Разработаны условия получения новых водных эпоксидных дисперсий для замасливателей на основе смолы ЭД-20 при использовании в качестве эмульгаторов сополимеров окиси этилена и окиси пропилена (80:20) в форме а-в-а (полоксамеры) с молекулярной массой более 6500. Установлено, что интенсификация перемешивания позволяет получить устойчивые, стабильные при хранении формы водных дисперсий эпоксидной смолы ЭД-20 с сохранением коллоидно-химической устойчивости при разбавлении до концентраций использования по технологии замасливания стеклянных волокон.

9. Проведена оценка технологичности новых пленкообразующих для замасливателей в условиях серийного промышленного производства непрерывных базальтовых волокон. Установлено, что замасливающие композиции на основе разработанных водных эпоксидных дисперсий обеспечивают высокую производительность процесса получения модифицированных волокон и однопроцессного ровинга из них, эффективную пропитку эпоксидным связующим и высокие прочностные свойства микробазальтопластиков.

10. На основании выполненной работы разработаны и внедрены в промышленное производство замасливатели в АО «НПО Стеклопластик» для производства материалов на основе стекловолокон типа ВМП; в ОАО «Полоцк – Стекловолокно» (Беларусь) для производства волокнистых материалов из стекла типа Е; в ООО «Каменный век» для производства непрерывных базальтовых волокон. Армирующие волокнистые материалы, модифицированные разработанными составами и пропитанные эпоксидными связующими, находят широкое применение в атомной промышленности, авиакосмической отрасли, производстве военной техники и товаров народного потребления.

**Список сокращений и условных обозначений**

ПКМ – полимерный композиционный материал;

ХОП – химическая обработка поверхности;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс;

ЭД – эпоксидно-диановая смола;

ЭАС – эпоксиангидридное связующее;

ВМП – высокомодульное высокопрочное стекло;

ВМПС – нити из стекла ВМП;

НБВ – непрерывное базальтовое волокно;

БН – базальтовые нити;

ЛОС – низколетучие органические соединения;

нм – нанометр;

мкм – микрон;

Н – Ньютон, единица измерения силы;

МПа – Мегапаскаль.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Берлин, А.А. Природные и искусственные конструкционные материалы / А.А. Берлин// Вестник МГУ. Серия 2. Химия. – 2005. – Т.46, №3. – с.131-139.
2. Зорин, В.А.. Применение интеллектуальных материалов при производстве, диагностировании и ремонте машин/ В.А.Зорин, Н.И. Бурова. – М.: ИНФРА-М. - 2015. – 110с.
- 3.Трофимов, Н.Н. Основы создания полимерных композитов/ Н.Н. Трофимов, М.З. Канович – М.: Наука. - 1999. – 539 с.
4. Стекланные волокна/ М.С.Асланова, Ю.И.Колесов, В.Е.Хазанов и др. Под ред. М.С. Аслановой. - М.: Химия. - 1979. - 256 с.
5. Шаина, З.И. Новые виды стекланных волокон/ Шаина З.И., Попова Г.С., Лавринович И.А. - М.: НИИТЭхим – 1980. - 36 с..
6. Асланова, М.С. Влияние условий формования на прочность непрерывных стекланных волокон / М.С. Асланова, В.Е. Хазанов// Физика и химия стекла. – 1978. – Т.4, №4. –с.422-426.
7. Функциональные наполнители для пластмасс/под ред. М. Квантоса. Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. - СПб.: Научные основы и технологии, 2010. - 8.. Качанов, Л.М. Основы механики разрушения/ Л.М. Качанов – М.: Наука. -1974. – 312 с.
9. Рогинский, С.Л. Высокопрочные стеклопластики / С.Л. Рогинский, М.З. Канович М.З., М.А. Колтунов М.А. – М.: Химия. - 1979. – 143 с.
10. Трофимов, Н.Н. Прочность и надежность композитов/ Н.Н. Трофимов, М.З. Канович – М.: Наука. - 2014. – 422 с.
11. Дерягин Б.В., Кротова Н.А. Адгезия. Исследования в области прилипания и клеящего действия. – М.: АН СССР.- 1949. – 256 с.
12. Берлин, А.А. Основы адгезии полимеров/ А.А. Берлин, В.Е. Басин – М.: Химия. - 1974. – 392 с.
13. Mallick P.K. Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design / P.K. Mallick - CRC press.- 2007. - 617 p.
14. Ли Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Х. Ли, К.Невилл - М.: Энергия.- 1973.- 416 с.
15. Эпоксидные смолы. Обзор рынка. / ChemPartners. ProPartners Group. - 24.06.2014.- Выпуск № 8.- 3с.
16. Воробьев А. Эпоксидные смолы/ А. Воробьев // Компоненты и технологии. – 2003. – № 8. – с. 170-173.

17. Рынок эпоксидных смол в России - 2020. Показатели и прогнозы.- TEBIZ GROUP - Август 2020 г.-138 с.
18. ГОСТ 10587-84. Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные. Технические условия. – Введ. 1985-01-01. – М. : Изд-во стандартов.- 1985. – 20 с.
19. Андреевская, Г.Д. Высокопрочные ориентированные стеклопластики/ Г.Д. Андреевская.- М.: Наука. - 1966. - 370 с.
20. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. – М.: Росхтехиздат. -1960 – 244с.
21. Тростянская, Е.Б. Исследование процессов,, сопровождающих отверждение диглицидиловых эфиров в присутствии порошкообразных наполнителей, их влияние на физико-механические свойства отвержденных связующих/ Е.Б. Тростянская, А.М. Пойманов, Е.Ф. Носов// Высокомолекулярные соединения. - 1973.- Т. (А) 15. - №3. – с.612-620.
22. Чернин, И.З. Эпоксидные полимеры и композиции/ И.З.Чернин, Ф.Я. Смехов, Ю.З. Жердев -М.: Химия.-1982. - 230 с.
23. Бобылев, В. А. Отвердители эпоксидных смол/ В.А. Бобылев // Композитный мир. – 2006 (7). - №4. – с. 20-24.
24. Мошинский, Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Структура, свойства, химия и топология отверждения./ Л. Мошинский - Тель-Авив, Аркадия пресс Лтд. - 1995. - 370 с.
25. Липатов, Ю.С. Физическая химия ненаполненных полимеров/ Ю.С. Липатов.- М.: Химия.- 1977 – 304 с.
26. Липатов, Ю.С. Адсорбция полимеров/ Ю.С. Липатов, Л.М. Сергеева.- Киев.: Наукова думка.- 1972. – 196 с.
27. Сагалаев, Г.В. Оценка свойств межфазного слоя в наполненных полимерных системах/ Г.В. Сагалаев, И.Д. Симонов-Емельянов// Пластические массы. - 1973. – №2. –с. 48-52.
28. Робертс, Дж. Основы органической химии/ Дж. Робертс, М.М. Кассерио -М.: Мир.- 1978. - Т.1 .- 844 с.
29. Potter, W.G., Epoxide Resins (published for the Plastics Institute)/ W.G. Potter - Iliffe Books, London.- 1970. – pp.57-88.
30. Хозин, В. Г. Усиление эпоксидных полимеров/ В.Г. Хозин - Казань: ПИК «Дом печати». - 2004. - 446 с.
31. Каргин, В.А. Современные проблемы науки о полимерах. Избранные труды/ В.А. Каргин. М.: Наука. АН СССР. - 1986.- 278 с.

32. Баженов, С.Л. Полимерные композиционные материалы / С.Л. Баженов, А.А. Берлин, А.А. Кульков, В.Г. Ошмян. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект».- 2010. – 352 с.
33. Николаев, А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе / А.Ф. Николаев. – М.: Химия.- 1968. – 779 с.
34. Зарубина, А.Ю. Композиционные материалы на основе модифицированного эпоксидного олигомера с повышенной теплостойкостью и регулируемым комплексом реологических и эксплуатационных свойств: автореферат канд. техн. наук / Зарубина Александра Юрьевна. – М.- 2013. – 25с.
35. Михайлин, Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы / Ю.А. Михайлин. – СПб.: Изд-во НОТ.- 2008. – 822 с.
36. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология/ М.Л. Кербер под ред. акад. А. А. Берлина. – ЦОП Профессия.- 2014. – 592 с.
37. Альперин, В.И. Конструкционные стеклопластики / В.И. Альперин, Н.В. Корольков, А.В. Мотавкин, С.Л. Рогинский, В.А. Телешов. – М.: Химия.-1979. –360 с.
38. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. – С.Пб.: Профессия.- 2008. – 560 с.
39. Бахарева, В.Е. Полимеры в судовом машиностроении / В.Е. Бахарева, И.А. Конторовская, Л.В. Петрова.- Л.: Судостроение.-1975.- 237с.
40. Михайлин, Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А. Михайлин. – СПб.: Профессия.- 2006. – 624 с.
41. Перепелкин, К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты/ К.Е. Перепелкин. - СПб.: Научные основы и технологии.- 2009.- 380с.
42. Перепелкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К.Е. Перепелкин // Химический журнал. - 2002. - № 1.- с.1-18.
43. Mitchell, B.S. An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers/ B.S. Mitchell. - Wiley-IEEE.- 2004. - 954 p.
44. Современные композиционные материалы / Под ред. Л.М. Браутмана.–М.: Мир.- 1970. – 672 с.
45. Композиционные материалы / Под. ред. В.В. Васильева, Ю.М.Тарнопольского. – М.: Машиностроение.- 1990. – 512 с.

46. Гуртовник, И.Г. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков / И.Г.Гуртовник, В.И. Соколов, Н.Н. Трофимов, С.Г. Шалгунов. – М.: Мир.- 2003. – 368с.
47. Михайлин, Ю.А. Специальные полимерные композиционные материалы /Ю.А. Михайлин. – СПб.: Изд-во НОТ.- 2009. – 659 с.
48. Пластики конструкционного назначения (реактопласты) / Под ред.Е.Б. Тростянской. – М.: Химия.- 1974. – 304 с.
49. Черняк, К.Н. Эпоксидные компаунды и их применение / К.Н. Черняк.– Л.: Судостроение.- 1967. – 399 с.
50. Матвеев, И.И. Эпоксидные смолы и их применение / И.И. Матвеев,Н.Н. Настай, Е.К. Перминова – Л.: ЛДНТП.- 1957.- 28с.
51. Крыжановский, В.К. Технические свойства полимерных материалов:учебно-справочное пособие / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д.Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. – СПб.: Профессия.- 2003. – 240 с.
- 52.Симамура, С. Углеродные волокна/ С. Симамура – М.: Мир.-1987. – 304 с.
- 53.Андреева, И.Н. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности/ И.Н. Андреева, Е.В. Веселовская, Е.И. Наливайко и др. -Л.:Химия. - 1982. — 80 с
54. Horrocks, A.R. Handbook of technical textiles/ A. R. Horrocks, S. C. Anand // Woodhead Publishing. – 2000. –232 p.
55. Lawrence, C. High Performance Textiles and Their Applications/ C. Lawrence // Woodhead Publishing. – 2014. – 100 p.
56. Основные направления и концепции развития производства и модификации отечественных химических волокон. - НИИТЭХИМ .vestkhimprom.ru. – 30.05.2018.
57. Бабаевский, П.Г. Пластики конструкционного назначения / В.М. Виноградов, Г.С. Головкин, Г.М. Гуняев. Под.ред. Тростянской Е.Б - М.: Химия - 1974. -304с.
58. Оснос, С.П. Проведение исследований и выбор базальтовых пород для производства непрерывных волокон / С.П. Оснос, М.С. Оснос //Композитный мир. – 2018. - №1. - с. 56 – 62.
59. Демина Н.М. Инновационные волокна – «усилители прочности» для полимерных композитов/ Н.М. Демина // Известия ДГПУ – 2020. – в печати.
- 60.Демина, Н.М. Армирующие волокнистые материалы для конструкционных изделий/ Н.М. Демина - Сборник тезисов докладов VII Международная конференция «Композиты СНГ». - 2017. - с.66-68.
61. Wong, R. Recent aspects of glass fiber-resin interfaces/ R. Wong// Journal of Adhesion - 1972. –v.4 – pp.171-179.

62. Поверхности раздела в полимерных композитах: пер. с англ. / Под ред. Э.Плюдемана – М.: Мир. - 1978. – 275 с.
63. Трофимов, Н.Н. Исследование физико-химической структуры стекловолокон/ Н.Н.Трофимов // Сборник стеклянне волокно и стеклопластики. История научной школы.- Москва.- 2006. - С. 13-16.
64. Алексеев, А.А. Изучение брэнстендовских кислотных центров афорфоного алюмосиликата методом ИК-спектроскопии в диффузно рассеянном свете / А.А.Алексеев // Доклады АН СССР. - 1982 – т. 126. - №3. – с. 625-628.
65. Боровков, В.Ю. Природа и свойства кислотно-основных центров аморфных алюмосиликатов, высококремнеземных цеолитов и оксидов алюминия по данным ИК-спектроскопии в диффузно-рассеянном свете : автореферат доктора химических наук / В.Ю. Ботовиков – Москва.- 1988. - 48 с.
- 66.Кудрявцев, Г.И. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна/ Г.И. Кудрявцев, А.М. Щетинин. Под ред. А.А. Конкина –М.:Химия.- 1978 – 423с.
67. Шелби Д. Структура, свойства и технология стекла / Д. Шелби - Москва: Мир.- 2006. - 288 с.
68. Киселев, А.В. ИК-спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ / А.В. Киселев, В.И. Лыгин. – М.: Наука.- 1972. – 460 с.
69. Айлер Р. Химия кремнезема/ Р. Айдер - М.: Мир.- 1982. – Т. 2. – 712 с.
70. Колобова, О.И. Кванто-химический анализ строения и свойств поверхностных структур дегидросилированных кремнеземов/ О.И. Колобова, В.И. Лыгин, А.Д. Серазетдинов // Доклады АН СССР.- 1988. – т.298. -№4.— с. 899-902.
- 71.Красовский, В.Г. Взаимодействие поверхности стеклянных волокон скремнийорганическими соединениями / В.Г. красовский.- Автореферат диссертации кандидата химических наук.- - М.- 1990. – 22 с.
72. Красовский, В.Г. Изучение активных центров поверхности кварцевых волокон методом ИК-спектроскопии в диффузно рассеянном свете / В.Г. Красовский, В.Ю. Боровков, Н.К. Викулова Н.К. и др. // Журнал физической химии. - 1987. - т.61. - с.1860-1865.
73. Джейкок, М. Химия поверхностей раздела фаз/ М. Джейкок, Дж. Парфит. М.:Мир.- 1984 – 269с.
- 74.Золотарев, В.М. Исследование кварцевого стекла методом разностной ИК Фурье-спектроскопии отражения: свойства объема и поверхности/ В.М. Золотарев // Оптика и спектроскопия. - 2009.- т.107 - № 5. - с. 794-807.

75. Лыгин, В.И. Структурная организация и свойства поверхностных соединений кремнеземов по данным колебательной спектроскопии и квантовой химии / В.И. Лыгин // Журнал физической химии.- 1988 – т. 63.- № 2 – с. 289-305.
76. Серазетдинов А.Д. Квантовохимический расчет поверхностных структур Кремнеземов/ А.Д. Серазетдинов - Автореферат. канд. физ-мат. наук.- М.-1988. –20 с.
77. Schindler, P. Die Acidität von Silanolgruppen. Vorläufige Mitteilung/ †P. Schindler, H. R. Kamber Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern – Wiley Online Library - 31 October 1968 - <https://doi.org/10.1002/hlca.19680510738>
78. Трофимов, Н.Н. Физика композиционных материалов/ Н.Н. Трофимов, М.З. Канович, Э.М. Карташов и др.- М.: Мир. - 2005. - т.1. - 456 с.
79. Гороховский, А.В. Формирование структуры поверхности многокомпонентных силикатных стекол при вытягивании из расплава в атмосфере различного состава / А. В. Гороховский, К. В. Костин, К. В. Поляков // Физика и химия стекла. - 1990. - т. 16, № 3. - с.445-449.
80. Гороховский, А.В. Влияние состава газовой атмосферы на свойства поверхности промышленных стекол, полученных вытягиванием из расплава / В. А. Гороховский, А. В. Гороховский, К. В. Поляков //Труды XV Международного конгресса по стеклу. - Л. - 1989. - с. 86.
81. Белый, Я.И. Прочность химической связи в кремнекислородных анионах по данным полуэмпирических расчетов/ Я.И. Белый Я.И., В.И. Голеус, А.С. Каталшинский Edited by O.V.Mazurin. - International congress on glass Leningrad.- 1989 - Vol. 1b. – Leningrad: NAUKA Leningrad BRANCH - pp. 122-125.
82. Лыгин, В.И. Молекулярные модели поверхностных структур химически модифицированных кремнеземов по данным колебательной спектроскопии и квантово-химических расчетов / В.И. Лыгин // ЖФХ. – 2000 - №8. – с. 1351-1359.
83. Асланова, М.С. Селективный гидролиз стекла и прочность стеклянных волокон/ М.С. Асланова, В.А.Берштейн, Ю.А. Емельянов// Физика и химия стекла. -1977. –т.3. - №5. –с. 506-511.
84. Бартнев, Г.М. Строение и прочность стеклянных волокон/ Г.М. Бартнев - М.: Химия.- 1968. –Часть 1.- с. 52-64.



85. Климанов, С.Г. Структура поверхности стеклянных волокон по данным ИК-спектроскопии./ С.Г. Климанов - Автореферат. канд. физ.-мат. наук.- М.-1983. –18 с.
86. Зубков, С.А. Изучение апротонных центров поверхности оксидов методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул – зондов/ С.А. Зубков. – Автореферат к. физ.-мат. наук. - М. - 1980. – 22 с.
87. Арютюнян, Б.С. Изучение поверхностей структуры кварцевого волокна методом ИК-Фурье\_спектроскопии/Б.С. Арютюнян, А.В. Киселев. А.Я. Королев и др.//Коллоидный журнал.- 1983.- т.45- с.195-200.
88. Литлл, Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул./Л. Литлл,с доп. главами А.В. Киселева, В.И. Лыгина. Перевод с англ. А. А. Слинкина и др. ; Под ред. В. И. Лыгина. – М.:Мир.- 1969. - 514 с.
89. Липпман, Э.Т. Исследование структуры поверхности высокодисперсного кремнезема методами ЯМР 29 и Н1 высокого разрежения в твердой фазе/ Э.Т. Липпман, А.В. Самосон, В.В.Брей / //Доклады АН СССР. -1981.— т. 259. - №2. – с. 403-408.
90. Брей, В.В. Исследование адсорбционных состояний некоторых электронодовых молекул на поверхности пирогенного кремнезема/В.В. Брей Автореферат.. канд. хим. наук. - Киев. -1982. – 17 с.
91. Fry,R.A. 19F MAS NMR quantification of accessible hydroxyl sites on fiberglass surfaces. /R.A. Fry, N. Tsomaia, C.G. Pantano // Journal of the American Ceramic Society 125.- 2003. - pp. 2378-2379.
92. Журков, С.Н. Влияние адсорбции на прочность тонких кварцевых нитей/ С.Н. Журков// ЖЭТФ- 1931. – т. 1.- №4. – с. 189-193.
93. Александров, А.П. Явление хрупкого разрыва/ А.П. Александров, С.Н. Журков - М.- Л.:ГТТИ.- 1933. – 52 с.
94. Бартнев, Г.М. Бездефектные стеклянные волокна/ Г.М. Бартнев, Л.К. Измайлова //Доклады АН СССР.- 1962. –т.146. -№5. – с.1136-1138.
95. Берштейн, В.А. Субмикросталлические включения и прочность аморфных хрупких тел /В.А. Берштейн, С.Н. Новиков //Физика твердого тела. -1975. – т.17. - №1.- с.241-246.
96. Global glass-fibre production:changes across the board //JEC Composites Magazine. – June-July 2010. - №58 - Digital issues 21.02.2011.

97. Колесов, Ю.И. Типы и составы стекол для производства непрерывного стеклянноволокна / Ю.И.Колесов, М.Ю.Кудрявцев, Н.Ю.Михайленко // Стекло и керамика. - 2001. - №6. - С. 5-10.
98. D'Souza, A.S. Determination of the surface silanol concentration of amorphous silica surfaces using static secondary ion mass spectroscopy. / A.S. D'Souza, C.G. Pantano, K.M.R. Kallury. // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films - 1997.-v.15 - pp. 526-531.
99. Wallenberger, F.T. Fiberglass and Glass Technology: Energy-Friendly Compositions and Applications/ F.T. Wallenberger, P.A. Bingham. - Springer.- 2010. - 474 p.
100. Pantano, C.G. Effect of boron oxide on surface hydroxyl coverage of aluminoborosilicate glass fibres: a  $^{19}\text{F}$  solid state NMR study. / C.G. Pantano, R.A. Fry, K.T. Mueller //Physics and Chemistry of Glasses.- 2003.-v.44 - pp. 64-68.
101. Palmisiano, M.N. Processing effects on the surface composition of glass fiber /M.N. Palmisiano, A.L. Boehman, C.G. Pantano// Journal of the American Ceramic Society.- 2000.- V83 -pp. 2423-2428.
102. Pantano, C.G. Glass fiber surface effects in silane coupling./ C.G. Pantano, L.A. Carman, S. Warner// Journal of Adhesion Science and Technology.- 1992. – v.6 -pp. 49-60.
103. Carre, J.A. Molecular interactions between DNA and an aminated glass substrate/ J A. Carre, V. Lacarriere, W. Birch. //Journal of Colloid and interface Science.-2003. -V.260 - pp.49-55
104. E. Mader, E. Influence of an optimized interphase on the properties of polypropylene/glass fibre composites./ E. Mader, H.J. Jacobasch, K. Grundke , T. Gietzelt //Composites Part A 27.- 1996. -pp. 907-912.
105. Wu, H.F. Effects of silane coupling agents on the interphase and performance of glass-fiber-reinforced polymer composites./ H.F. Wu, D.W. Dwight, N.T. Huff //Composites Science and Technology. -1997. – v.57 -pp. 975-983.
106. Гуняев Г.М. структура и свойства полимерных волокнистых композитов.- М.: Химия.- 1981, 232с.
107. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология/М.Л.Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др. Под ред. А.А.Берлина. – ЦОП Профессия.- 2018. - 640 с.
108. Yamamoto M., Yamada S., Sakatani V. Internation Conference on Carbon Fiber.es.- London.-1971.- № 21.- pp. 120-126.

109. Тимофеева, М.Ю. Закономерности адгезии многокомпонентных систем к волокнистым субстратам./ М.Ю. Тимофеева, М. Ю. Долманова //Пластические массы. - 2002. -№2. -с.4-7.
110. Долматов М.Ю. Теория адгезии растворов высокомолекулярных соединений и ее практическое применение. Часть 1. Феноменологическая полуэмпирическая модель адгезии / М.Ю. Долматов, М.Ю. Тимофеева //Пластические массы. - 2009. - №3. - с.45-47.
111. Козлов, Г.В. Фрактальный анализ агрегации частиц наполнителя в полимерных композитах. Козлов Г.В., Липатов Ю.С., Яновский Ю.Г // Механика композиционных материалов.-2003 - том 9 -№3 – с.398-448.
112. Gardiner, G. The making of glass fiber/ G. Gardiner //Composites World.- 25.03.2009.
113. LeGault M. R. Carrier-capable, all-composite external fuel tank. High- Performance Composites/ M.R. LeGault //Composites World.-02.05.2011.
114. Dawson, D. Fine-tuning fiberglass: smart fiber sizing/ D. Dawson// Composites World – August 2006.- pp.26-31.
115. <https://me.ppgrefinish.com/media/1003461/ppg-corp-brochure-finalengl.pdf>
116. <https://www.michelman.com/markets/reinforced-plastic-composites/fiber-sizing>.
117. Glass roving for wind turbine blade applications /The markets renewable energy // Composites World.- 17.01.2020
118. Зак А.Ф. Физико-химические свойства стеклянного волокна./ А.Ф. Зак - М.: Ростехиздат.-1962.- 224 с.
119. Ходаковский М.Д. Производство стеклянных волокон и тканей/ Э.И. Бадалова, В.П. Бардушкина, Н.Я. Войцехович и др. Под ред. М.Д.Ходаковского - М.:Химия.-1973.- 215с.
120. Химическая обработка поверхности стеклянного волокна/ Под ред. М.С. Аслановой.-М.:Химия.-1966 – 112с.
121. Loewenstein, K.L. The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibers/ K.L. Loewenstein. - New York: Elsevier Scientific Publishing Company.-1973. – 280 p.
122. Plueddemann E.P. New silane coupling agents for reinforced plastics / E.P. Plueddemann, H.A. Clark, L.E. Nelson, K.R. Hoffman // Mod. Plast. - 1962. - V. 39. - pp. 135-193.
123. Manufactured Fibre Technology/ Ed.by V.B. Gupta, V.K. Kothari. - London: Chapman and Hall.- 1997. - 661p.
124. Schrader. M. E., Block A., Tracer study of kinetics and mechanism of hydrolytically induced interfacial failure/ M.E.Schrader, A. Block //J. Polym. Sci. -1971 –v. 34.- pp. 281-291

125. Шрейдер М. Радиоизотопные исследования аппретов поверхности. В кн. Поверхности раздела в полимерных композитах. Под ред. Э. Плюдеман - М.:Мир.- 1978–т.6. - с.181-227.
126. Glass roving for wind turbine blade applications /The markets renewable energy // Composites World.- 17.01.2020
127. F.R. Jones Structure and properties of glass fibres/ F.R. Jones, N.T. Huff// in Handbook of Tensile Properties of Textile and Technical Fibres.- 2009.-696p.
128. Hofmann D. Method of Manufacturing High Performance Glass Fibers In a Refractory Lined Melter and Fiber Formed Thereby. Owens Corning./ D.A.Hofmann, P.B. McGinnis - Patent WO 2007055964 (A2),18.05.2007.
129. Boessneck, D.S. LOW DIELECTRIC GLASS FIBER. AGY HOLDIG CORP/ D.S. Boessneck, J.R.Gonterman, O.A. Prokhorenko. – Patent WO 2008052154 (A2), 02.05.2008.
130. Tanoglu, M.S. The Effects of Glass-Fiber Sizings on the Strength and Energy Absorption of the Fiber/Matrix Interphase Under High Loading Rates/ Tanoglu, 131.M.S., McKnight G.R., Palmese G.R., Gillespir J.W //Composites Science and Technology.- 2001- vol.61, pp. 205-220.
132. HS2 Glass Fiber, HS4 Glass Fiber. Material Safety Data Sheet.- SINOMA-TECH. Sinoma Science & Technology Co.,Ltd. China.- 2007.
133. Fecko D., High strength glass reinforcements still being discovered/D. Fecko// Reinforced Plastics.-2006.- v.50 -No 4- pp 40-44.
134. Dey M.Influence of sizing formulations on glass/epoxy interphase properties/M. Dey, J.M. Deitzel, W. Scott// Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.- v. 63 - August 2014 - pp. 59-67
135. James, S.J. International Directory of Company Histories.- St. James Press .- 2006 -v 80 - 723p.
136. F. T. Wallenberger, Continuous melt spinning processes, in Advanced inorganic fibers: processes, structures, properties, applications, Chapter 6, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London.-1999, - pp. 129–168.
137. Godara A. Interfacial shear strength of a glass fiber/epoxy bonding in composites modified with carbon nanotubes / A. Godara, L. Gorbatikh, G. Kalinka. // Compos. Sci. Technol. - 2010. V. 70. - № 9. - pp. 1346-1352.
138. Mallick P.K. Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design / P.K. Mallick - CRC press.- 2007. - 617 p.
139. Gorowara R.L. Molecular characterization of glass fiber surface coatings for

- thermosetting polymer matrix/glass fiber composites / R.L. Gorowara, W.E. Kosik, S.H. McKnight, R.L. McCullough // *Compos. Part A-Appl. S.* - 2001. - V. 32. - № 3-4. - pp. 323-329.
140. Thomason J.L. Sizing up the interphase: an insider's guide to the science of sizing / J.L. Thomason, L.J. Adzima // *Compos. Part A-Appl. S.* - 2001. - V. 32. - № 3-4. - pp. 313-321.
141. Vrancken K.C. Influence of water in the reaction of  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane with silica gel. A Fourier-transform infrared and cross-polarisation magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance study / K.C. Vrancken, P. Van Der Voort, I. Gillis-D'Hamers, E.F. Vansant, P. Grobet // *J. Chem. Soc., Trans.* - 1992. - V. 88. - № 21. - pp. 3197-3200.
142. Comyn J. Examination of the interaction of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane with aluminium oxide by inelastic electron tunnelling spectroscopy / J. Comyn, D.P. Oxley, R.G. Pritchard, C.R. Werrett, A.J. Kinloch // *Int. J. Adhes. Adhes.* - 1989. - V. 9. - № 4. - pp. 201-204.
143. Tanoglu M. Investigation of properties of fiber/matrix interphase formed due to the glass fiber sizings / M. Tanoglu, S. Ziaee, S.H. McKnight, G.R. Palmese, Jr.J.W. Gillespie // *J. Mater. Sci.* - 2001. - V. 36. - № 12. - pp. 3041-3053.
144. Ishida H. Controlled interphases in glass fiber and particulate reinforced polymers: structure of silane coupling agents in solutions and on substrates / H. Ishida // *The interfacial interactions in polymeric composites.* - 1993. - pp. 169-199.
145. Plueddemann EP. Adhesion through silane coupling agents. In: Lee LH, editor. *Fundamentals of Adhesion.* Plenum Press; NY.- 1991. pp. 279–290.
146. Михальский А.И. Органофункциональные аппреты в наполненных полимерных системах/ А.И. Михальский // *Итоги науки и техники. -Химия высокомолекулярных соединений.* -1984. -т.19. -с.151-222.
147. Ishida H. Molecular characterization of composite interfaces /H. Ishida, G. Kumar// *Plenum Press, NY.-1983 -453p.*
148. Antonucci, J.M. Chemistry of Silanes: Interfaces in Dental Polymers and Composites/J. M. Antonucci//*J Res Natl Inst Stand Technol.* -2005 -Sep-Oct v. 110(5) - pp. 541–558.
149. Chiang C.H. The structure of  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane on glass surfaces / C.H. Chiang, H. Ishida, J.L. Koenig // *J. Colloid Interface Sci.* - 1980. - V. 74. - № 2. - pp. 396-404.
150. <https://www.momentive.com/en-us>
151. <https://corporate.evonik.com/en>

152. Патент США 3249412A. Method of sizing glass fibers and epoxy resin emulsion therefor / George E Eilerman, Robert L Kolek; Заявл. 21.03.1963.- Оpubл. 03.05.1966.
153. Патент США 3649583. Water cleanable epoxy adhesive / Victor M Guthrie; Заявл. 10.04.1970.- Оpubл. 14.03.1972.
154. Патент США 3945964. Aqueous epoxy emulsions / Garth Winton Hastings, Wade Arthur Wyatt; Заявл. 10.05.1971. - Оpubл. 23.03.1976.
155. Патент США 4049597. Glass fiber sizing composition / Donald L. Motsinger; Заявл. 13.05.1976. - Оpubл. 20.09.1977.
156. Патент США 4140833. Size composition comprising an epoxy resin, PVP and a silane and glass fibers treated therewith / Richard A. McCoy; Заявл. 2.06.1977.- Оpubл. 20.02.1979.
157. Патент США 4305742. Method of forming and sizing glass fibers / Herbert W. Barch, Howard J. Hudson, Jerry C. Hedden; Заявл. 05.01.1981.- Оpubл. 15.12.1981.
158. Патент США 4421877. Flame-resistant aqueous epoxy impregnating compositions containing nonionic surface active agents / William M. Alvino; Заявл. 07.09.1982. - Оpubл. 20.12.1983.
159. Патент США 4448911. Aqueous epoxy sizing composition for glass fibers and fibers sized therewith / Richard M. Haines, Robert Wong; Заявл. 12.04.1983.- Оpubл. 15.05.1984.
160. Патент США 5140071 A. Aqueous epoxy resin dispersions with reactive emulsifiers for sizing carbon fibers and glass fibers / Joerg Kroker, Silvio Vargiu; Заявл. 19.12.1990. - Оpubл. 18.08.1992.
161. Патент США 5242958. Chemical treating composition for glass fibers having emulsified epoxy with good stability and the treated glass fibers / Michael W. Klett, Kenneth D. Beer; Заявл. 12.07.1991. - Оpubл. 07.09.1993.
162. А. с. СССР 1524467. Способ получения водоземulsionной композиции для покрытия / Шигорин В, Г., Молотов И. Ю., Львова В. Н., Роганов Е. В.- Оpubл. 15.10.1993.
163. Патент США 5258227. Chemically treated glass fibers with improved reinforcement properties / Peter C. Gaa, R. Alan Davis, H. Kenyon Watkins. Заявл. 27.07.1989. - Оpubл. 02.11.1993.
164. Патент США 5635549. Acrylic latex vehicles for aqueous emulsion/dispersion paints / Jean-Francois D'Allest, Yves Decloitre, Philippe Larraillet. Заявл. 05.07.1995. - Оpubл. 03.06.1997.

165. Патент США 6258919 B1. Curable epoxy resin compositions containing water-processable polyamine hardeners / Vogel Thomas, Wegmann Alex; Заявл. 28.02.1997. - Оpubл. 18.09.1997.
166. Патент РФ 2154081. Способ получения эпоксидной эмульсии / Манеров В.Б.; Сапрыкин М.В.; Куликова О.А.; Каверинский В.С.; Шкумат Т.Н.; Соболев Ю.Б.; Шуранов А.Ю.; Лобанов В.П.; Заявл. 12.01.1999.- Оpubл. 10.08.2000.
167. Патент РФ 2165946. Способ получения вододисперсионной эпоксидной композиции / Амирова Л.М., Мангушева Т.А., Сайфутдинов Р.Х., Шапаев И.И., Прохоров А.А.; Заявл. 16.07.1999. - Оpubл. 27.04.2001.
168. Патент США 6331583. Acid catalyzed polymerization of aqueous epoxy resin emulsions and uses thereof / Frederick Herbert Walker. Заявл. 04.04.2000.- Оpubл. 18.12.2001.
169. Патент US 20060036003 A1. Epoxy sizing composition for filament winding / Leonard J. Adzima, William G. Hager, Kevin Guigley, David D. Hokens; Заявл. 05.08.2005. - Оpubл. 16.02.2006.
170. Патент РФ 2470955. Смоляная дисперсия / Блётц А., Шваб М., Роман К., Кульманн Г.; Заявл. 23.06.2008.- Оpubл. 27.07.2011.
171. Патент РБ 12535. Способ получения эпоксидной дисперсии / Кошевар В. Д., Шинкарева Е. В., Кажуро И. П.; Заявл. 14.07.2008.- Оpubл. 30.10.2009.
172. Патент США 8129018 B2. Sizing for high performance glass fibers and composite materials incorporating same / David R. Hartman, Luc M. Peters, Jeffrey L. Antle; Заявл. 27.02.2006. - Оpubл. 6.03.2012.
173. Патент США 2014/0255631. Sizing composition for glass fibres / Willy Piret, Nadia Masson; Заявл. 18.10.2012.- Оpubл. 20.03.2014.
174. Патент КНР 102910841 B. Quartz glass fiber reinforced textile sizing agent / Yang Kai; Liu Junlong; Liu Lizhi; Shang Chunli; Заявл. 23.11.2012.- Оpubл. 3.06.2015.
175. Саматадзе, А. И. Формирование структуры и комплекса свойств полимерных композиционных материалов, получаемых из эмульсий на основе терморезистивных олигомеров/ А.И. Саматадзе// автореф. дис. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. – Москва, 2011. – 24 с.
176. Robert E. Jensen. Investigation of waterborne epoxies for E-Glass composites: dissertation of the requirements for the degree of doctor of philosophy in chemistry. – Blacksburg, Virginia, 1999. – С. 72-78.
177. Woude, J. Fiber reinforced polymeric composites and methods of making the same. PPG IND OHIO INC/ V. D. Woude, H.A. Jacob – Patent TWI507373 (B), 11.11.2015

178. Kochler, M. Sizing for glass fibers, to be used as rovings, contains a multi-component film former together with a lubricant and an adhesive. S D R Biotec Verfahrenstechnik/ M. Kochler and Kollegen – Patent DE202006011686 (U1), 26.10.2006.
179. Abe, T. Manufacture OF Glass Short-Fiber Molded Shape./ T.Abe, S. Kato – Patent JPS62101433 (A), 11.05.1987.
180. Tian, L. The method for manufacturing of heating fiber. YOO SUK YONG /L. Tian, S.Y. Yoo – Patent KR20020067027 (A), 21.08.2002.
181. Miele, P.F. Filler Extended Fiberglass Binder. Johns Manville Int Inc/ P.F.Miele, C.P. Sandoval, M.H. HINDI - Patent CA2444552 (A1), 10.04.2004.
182. Frechem, B. Method for reducing corrosion. ROHM & HAAS/ B.Frechem, S.Gappert – Patent CN1830860 (A), 13.09.2006
183. Piccinelli, C. Fibre coated with a sizing composition DSM IP Assets B.V/ C. Piccinelli, J.F. Jansen, A. Gradus et al - Patent WO2009112515 (A1), 01.09.2009.
184. Наумов, В. Н. Поверхностные явления и дисперсные системы : уч. пособие / В. Н. Наумов; Санкт-Петербургский ГОУВПО ГТИ, Каф. коллоидной химии. – Санкт-Петербург.- 2007. – С. 74-80.
185. Дринберг, А. С. Химико технологические основы синтеза винилированных алкидных олигомеров и применение их в лакокрасочных материалах: дис. на соискание ученой степени доктора технических наук: 05.17.06. — Санкт-Петербург.- 2014. — 274 с.
186. Богданова, С.А. Растекание эпоксидной смолы и полиэфира на поверхности субстратов с различной полярностью / С. А. Богданова, М.В. Слобожанинова, С.А. Вашурин // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. тезисов. Вып. IX. - 2002. - С. 60-63.
187. Бусел, Д. А. Влияние способа эмульгирования на агрегативную устойчивость водной дисперсии эпоксидного олигомера / Д. А. Бусел, В. Д. Кошевар // Известия национальной академии наук Беларуси. – 2011. – №1. – С. 21-24.
188. Старовойтова, И. А. Коллоидно-химическая устойчивость водных дисперсий эпоксидных смол / И. А. Старовойтова, А. В. Дрогун, Е. С., Зыкова и др. // Строительные материалы. – 2014. – № 10. – С. 74-77.
189. Чурсин, В. И. Получение и свойства водоразбавляемой эпоксидной композиции / В. И. Чурсин // Химия и химическая технология. – 2012.- том 55, вып. 12. – С. 79-82.
190. Шинкарева, Е. В. Устойчивость эмульсий импортных аналогов CHS-EPOXY 520 и CHS-EPOXY 530 российских эпоксидных смол. Свойства композиций на их основе



/ Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар, Н. Л. Будейко // Химическая промышленность. – 2013. – № 1, том 90. – С. 28-40.

191. Lehmann, D. Glass Fiber Surfaces which are Modified Without Sizing Material and Silane, Composite Materials Produced Therefrom, and Method For Producing the Modified Glass Fiber Surfaces. Leibniz Inst Polymerforschung Dresden/ D. Lehmann – Patent US 2020216355 (A1), 07.09.2020.
192. Huang, X. Sizing agent, coloured glass fibre, and preparation method therefor and application thereof. Sinoma science & tech co/ X. Huang, J. Li, Z. Wu, R. huang, Z. Zhao, J. liu – Patent WO 2020125814 (A1), 25.06.2020.
193. Shakour, E.R. Simultaneous optimization of fiber sizing in-line with the pultrusion process. BASF SE/ E.R. Shakour, S. Ashraf, M.G. Lyon, J.P. Borst, R. Lyons - Patent TW 201937039 (A), 16.09.2019.
194. Defelice, S. Method of sizing of fibers and articles manufactured from the same oxford performance mat inc/ S. Defelice, A. Decarmine – Patent US 2019322579 (A1), 24.10.2019.
195. Zhang, Z. Glass fiber sizing agent and preparation method and application thereof. Jushi group co ltd/ Z. Zhang, L. Fan, J. Zhang, G. Fei, S. Xu, Y. Yao, H. Gao – Patent CN 110294599 (A), 01.10.2019.
196. Liu, D. Sizing agent for producing insulator twisted yarn glass fiber and preparation method thereof. Chongqing Sanlei Fiberglass Co/ D. Liu, Y. Xiang, P. Li – Patent CN 110255926 (A), 20.09.2019.
197. Huang, H. Sizing composition for wet use chopped strand glass fibers. OCV Intellectual Capital LLC/ H.Huang, M. Tazi – Patent US 2019161405 (A1), 30.05.2019.
198. Zhang, Z. Glass fiber sizing agent and application thereof. Jushi Group Co ltd/ Z.Zhang, Y.Liu, M. Yang, et al - Patent CN 109502995 (A), 22.03.2019.
199. Liu, X. Enhanced glass fiber sizing agent. Shandong Fiberglass Group CORP/ X. Liu, Q. Yuanbin - Patent CN 109320100 (A), 12.02.2019.
200. Wu, J. Preparation method of glass fiber sizing agent. Suzhou Hualong Chemical Co Ltd/ J. Wu – Patent CN 108863110 (A), 23.11.2018.
201. Сакагути С. Fibre sizing agent composition, fibre sizing agent dispersion, fibre sizing agent solution, method for producing fibre bundles, composite intermediate and fibre - reinforced composite material. Санио Кемикал Индастриз LTD/ С. Сакагути - Patent RU 2017113278 (A), 19.10.2018.
202. Yu, H.S. Sizing composition for glassfiber. KCC Corp./ H.S. Yu, D.S. Lee, W.R. Hwang et al – Patent KR 20180010834 (A), 31.01.2018.

203. Fiorea, V. A review on basalt fibre and its composites / V. Fiorea, T. Scalici, G. Di Bella, A. Valenza // *Composites, Part B*. - 2015. - V. 74. - pp. 74-94.
204. Lezzi, P.J. Strength increase of silica glass fibers by surface stress relaxation: A New Mechanical Strengthening Method / P.J. Lezzi, Q.R. Xiao, M. Tomozawa, T.A. Blanchet, C.R. Kurkjian // *J. Non-Cryst. Solids*. - 2013. - V. 379. - pp. 95-106.
205. Lonroth, N. Influence of chemical composition on the physical properties of basaltic glasses / N. Lonroth, Y.Z. Yue // *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol., Part A*. - 2009. - V. 50. - № 3. - pp. 165-173.
206. Dhand, V. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites / V. Dhand, G. Mittal, K.Y. Rhee, S.J. Park, D. Hui // *Composites, Part B*. - 2015. - V. 73. - pp. 166-180.
207. Van der Woude, J.H.A. *Composite Design and Engineering* / J.H.A. Van der Woude, E.L. Lawton // In *Fiberglass and Glass Technology*. Springer US, 2010. - pp. 125-173.
208. Sever, K. Effects of fiber surface treatments on mechanical properties of epoxy composites reinforced with glass fabric / K. Sever, M. Sarikanat, Y. Seki, V. Cecen, I.H. Tavman // *J. Mater. Sci.* - 2008. - V. 43. - №13. - pp. 4666-4672.
209. Hartman, D.R. High strength glass fibers / D.R. Hartman, M.E. Greenwood, D.M. Miller // *Moving Forward With 50 Years of Leadership in Advanced Materials*. - 1994. - V. 39. - pp. 521-533.
210. Kostikov, V.I. *Fibre science and technology* / V.I. Kostikov - Springer Science & Business Media.- 1995. - 694 p.
211. Lopresto, V. Mechanical characterisation of basalt fibre reinforced plastic / V. Lopresto, C. Leone, I. De Iorio // *Compos. Part B-Eng.* - 2011. - V. 42. - № 4. - pp. 717-723.
212. Godara, A. Interfacial shear strength of a glass fiber/epoxy bonding in composites modified with carbon nanotubes / A. Godara, L. Gorbatikh, G. Kalinka, A. Warriier, O. Rochez, L. Mezzo, F. Luizi, A.W. van Vuure, S.V. Lomov, I. Verpoest // *Compos. Sci. Technol.* - 2010. - V. 70. - № 9. - pp. 1346-1352.
213. Zulkifli, R. Surface fracture analysis of glass fibre reinforced epoxy composites treated with different type of coupling agent / R. Zulkifli // *Eur. J. Sci. Res.* - 2009. - V. 29. - № 1. - pp. 55-65.
214. Bartenev, G.M. Constitution and strength of glass fibers / G.M. Bartenev // *International Journal of Fracture Mechanics*- 1969. - V. 5. - № 3. - pp. 179-186.
215. Mallick, P.K. *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design* / P.K. Mallick - CRC press.- 2007. - 617 p.

216. Thomason, J.L. Sizing up the interphase: an insider's guide to the science of sizing / J.L. Thomason, L.J. Adzima // *Compos. Part A-Appl. S.* - 2001. - V. 32. - № 3-4. - pp. 313-321.
217. Xie, Y. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review / Y. Xie, C A. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. Mai // *Compos. Part A-Appl. S.* - 2010. - V. 41. - № 7. - pp. 806-819.
218. Gorowara, R.L. Molecular characterization of glass fiber surface coatings for thermosetting polymer matrix/glass fiber composites / R.L. Gorowara, W.E. Kosik, S.H. McKnight, R.L. McCullough // *Compos. Part A-Appl. S.* - 2001. - V. 32. - № 3-4. - pp. 323-329.
219. Sever, K. Concentration effect of  $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane on the mechanical properties of glass fiber-epoxy composites / K. Sever, M. Sarikanat, Y. Seki, I.H. Tavman // *Polym. Compos.* - 2009. - V. 30. - № 9. - pp. 1251-1257.
220. Korwin-Edson, M.L. Strength of high performance glass reinforcement fiber / M.L. Korwin-Edson, D A. Hofmann, P.B. McGinnis // *Int. J. Appl. Glass Sci.* - 2012. - V. 3. - № 2. - pp. 107-121.
221. Wei, B. Environmental resistance and mechanical performance of basalt and glass fibers / B. Wei, H. Cao, S. Song // *Mater. Sci. Eng., A.* - 2010. - V. 527. - № 18-19. - pp. 4708-4715.
222. Siddiqui, N.A. Tensile strength of glass fibres with carbon nanotube-epoxy nanocomposite coating / N.A. Siddiqui, M.L. Sham, B.Z. Tang, A. Munir, J.K. Kim // *Compos. Part A-Appl. S.* - 2009. - V. 40. - № 10. - pp. 1606-1614.
223. Tsai, J.L. Investigating mechanical behaviors of silica nanoparticle reinforced composites/ J.L. Tsai, H. Hsiao, Y.L. Cheng // *J. Compos. Mater.* - 2010. - V. 44. - № 4. - pp. 505-524.
224. Thomason, J. L. A study of the thermal degradation of glass fibre sizings at composite processing temperatures /J.L.Thomason, U. Nagel, L. Yang, & D. Bryce, D.// In : *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* 30 Jun 2019.- V.121.- pp. 56-63.
225. David, B. An investigation of fibre sizing on the interfacial strength of glass-fibre epoxy composites/ D. Bryce, Y.Liu, , J. Thomason// *Contribution to conference - Mechanical And Aerospace Engineering* - 24 June 2018.- 8 p
226. Thomason, J. A review of the analysis and characterisation of polymeric glass fibre sizings/ J. Thomason// *Polymer Testing.*- February 2020 – V.85. – 85:106421.- DOI:10.1016/j.polymertesting.2020.106421.

- [https://www.researchgate.net/publication/339231438\\_A\\_review\\_of\\_the\\_analysis\\_and\\_characterisation\\_of\\_polymeric\\_glass\\_fibre\\_sizings](https://www.researchgate.net/publication/339231438_A_review_of_the_analysis_and_characterisation_of_polymeric_glass_fibre_sizings)
227. Lesko, J.J. Interphase Developed From Fiber Sizings and Their Chemical-Structural Relationship to Composite Compressive Performance/ J.J. Lesko, R.E. Swain, J.M. Cartwright, J.W. Chin et al //Journl of Adhesion.- 1994.- V.45. - pp. 43-47.
  228. Fink, B. K. Damage Tolerance of Thick-Section Composites Subjected to Ballistic Impact/ B.K. Fink, A. M. Monib and J. W. Gillespie// U.S. Army Research Laboratory, ARL-TR-2477.- May 2001.
  229. Jensen R.E. Strength and Durability of Glass Fiber Composites Treated With Multicomponent Sizing Formulations/ R.E. Jensen, S.H. Knight, M.J. Quesenberry// US Army Research Laboratory, ARL-TR-2655.- January 2002.
  230. Технические условия ТУ 6-48-111-94. Нити из высокомодульных высокопрочных волокон. ОАО «НПО Стеклопластик».
  231. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. - Спб.: Научные основы и технологии.- 2009. - 380 с.
  232. Демина Н.М. Химическая обработка поверхности армирующих волокон – важный компонент создания инновационных композитов/ Н.М.Демина// Тезисы докладов 8-ой Всероссийской научно-практической конференции «Принципы и механизмы формирования национальной инновационной системы» Секция 6. «Композитные материалы: компоненты, технологии, конструкции» 26 октября 2018 г. Дубна Московская область.- 2018 – с.7-9.
  233. Маркова, Е.О. Современные стеклянные и углеродные волокна для армирования полимерных композитов/ Е.О. Маркова, Н.М. Демина// Ежемесячный международный научный журнал «International science project». Турку: «INTERNATIONAL SCIENCE PROJECT». - 2018.- №21. –V. 1.- pp. 26-28.
  234. Global glass-fibre production: changes across the board.// Jec Composite Magazine.- №58.- June-Jule.-2010.
  235. Демина, Н.М. Инновационные армирующие волокнистые материалы для полимерных композитов/ Н.М. Демина// Сборник материалов международной конференции «Химическая наука и образование, проблемы и перспективы развития» 17-18 сентября 2019 г. Махачкала.- Издательство Алеф. – с. 187-192.
  236. ГОСТ 10587-84 Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные.
  237. ГОСТ 33847-2016 (ISO 3344:1997) Композиты полимерные. Определение содержания влаги в армирующих наполнителях.

238. Методика №16-97 «Определение пропитываемости волокнистых армирующих материалов полимерными композициями по высоте капиллярного поднятия». – Москва, ОАО «НПО Стеклопластик». - 1997.
239. Водная эпоксидная дисперсия ЭДСВ-95. ТУ 6-48-131-95. ОАО «НПО Стеклопластик». – 1995.
240. Макеева, Л.В. Экспериментальное определение водостойкости каменной и стеклянной ваты/ Л.В. Макеева, А.Ф.Мустафина// Стройинформ-Стройка. – 2012. - № 38.- с.366-368.
241. Thomason, J. Glass Fibre Sizing: A Review of the Scientific Literature/J.Thomason-James Create Space.- Aug 2012. - 238 p.
242. Hedden, J.C. Glass fiber sizing compositions, sized glass fibers, and polyolefin composites. PPG Industries OHIO/ J.C.Hedden - Patent US 6890650 (B2), 05.10.2005.
243. Демина, Н.М. Химическая поверхностная обработка материалов из непрерывного стекловолокна/ Н.М. Демина в кн. Наука и производство стекловолокна и стеклопластиков под ред. Трофимова Н.Н.-2006. - с. 44-47.
244. Демина, Н.М. Исследование влияния кремнийорганических аппретов на адгезионную прочность стеклопластиков/ Н.М. Демина, С.В. Артаманова, Плешков Л.В. и др.// Тезисы докладов VIII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2002» - Москва-Черноголовка. – 2002. – с.183.
245. Plueddeman, E.P. Silane Coupling Agents-2/ P.E. Plueddeman.– New York; London: Plenum Press.- 1992. – 253 с.
246. Юскаев, В.Б. Композиционные материалы. – Сумы, изд.СумГУ, 2006, - 199 с.
247. Xantos, M., «Plastics Processing», Chapter 19 of Applied Polymer Chemistry – 21st Century. Eds. Carraher. C.E., Craver, C.D.), Elsevier, Oxford, U.K. - 2000. – pp.355-371.
248. Демина, Н.М. Повышение пропитываемости армирующей стеклоткани за счет использования адгезионных агентов /Н.М. Демина, О.Н.Титова, И.П. Забродина // Стекло и керамика.- 2013.- № 1. - с.33-39.
249. Demina, N.M. Increasing Reinforcing Glass Fabric Impregnability by Using Adhesives / N.M Demina, O.N. Titova, I.P. Zabrodina // Glass and Ceramics.- 2013.- V. 70. - pp.29-33.
250. Антипов, Ю.В. Органостеклопластики для силовых конструкций/ Ю.В. Антипов, Н.М. Демина, А.А. Кульков А.А.идр. // Пластические массы. - 2013. - № 2.- с.44-48.

250. Демина, Н.М. Изучения влияния смачивающих агентов на пропитываемость базальтового волокна/ Н.М. Демина, А.Л. Трофимова, О.Н. Анохина// Пластические массы. - 2013. - №5. – с. 44-49.
251. Демина, Н.М.. Изучение пропитываемости базальтовой нити при модификации замасливателя 4с смачивающими агентами/ Н.М. Демина, К.Л. Цветкова, Б.К. Громков// Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. - 2014. - № 2(350). – с. 72-74.
252. Демина, Н.М. Исследование пропитываемости высокопрочных стеклянных волокон/ Н.М. Демина, Н.М. Михайлова, А.Н. Трофимов // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. - 2014.- № 3(351). - с. 55-58.
253. Demina, N.M A study of the effect of wetting agents on the impregnability of Basalt Fibre/ N.M. Demina, A.L.Trofimova, O.N. Anokhina // International polymer science and technology. - 2014. - V.41. - №11. - pp.53-59.
254. Демина, Н.М. Обработка поверхности высокопрочных стеклянных и базальтовых волокон: сходство и отличие/ Н.М. Демина, А.Н. Трофимов //Официальное издание VIII ежегодной международной научно-практической конференции «Композитные материалы: производство, применение, тенденции рынка». Москва. - 2014. – с.12-13.
255. Демина, Н.М. Сырьевая обеспеченность замасливателя – ключевой фактор для создания инновационных стеклокомпозитов/ Н.М. Демина, А.Н.Трофимов //Официальное издание IX ежегодной международной научно-практической конференции «Композитные материалы: производство, применение, тенденции рынка». Москва. - 2015. - с. 20-21.
256. Demina, N.M Influence of surface treatment on properties of high-strength glass and basalt fibers/ N.M. Demina, P.L. Tikhomirov// Materials of the V11 international scientific conference Global Science and Innovation. Chicago, USA. March 23-24th- . 2016. - pp. 148-152.
257. Демина, Н.М. Современные составы для обработки высокопрочных высокомодульных непрерывных стеклянных волокон./ Н.М Демина // Химические волокна. - 2016. - №2. - с. 25-33.
258. Demina, N. M. Current Compositions for Processing High-Strength High-Modulus Continuous Glass Fiber (Review)/ N.M. Demina // Fibre Chemistry.- July 2016.- V. 48. - Issue 2. - pp. 118–124.

259. Демина, Н.М. Сопоставительное исследование пропитываемости высокопрочных стеклянных и базальтовых волокон/ Н.М. Демина, П.Л. Тихомиров // Стекло и керамика.- 2016. - №5(май). - с.29-32.
260. Demina, N. M. Comparative Study of the Impregnability of High-Strength Glass and Basalt Fibers/ N. M. Demina, P.L. Tikhomirov // Glass and Ceramics. - May 2016. - V.73. - Issue 5. - pp. 29 – 32.
261. Demina, N. M. Comparative Study of the Impregnability of High-Strength Glass and Basalt Fibers/ N.M. Demina, P.L. Tikhomirov // Springer Link Glass and Ceramics. 0361-7610/16/0506-0183©2016 Springer Science+Business Media New York. - September 2016. - V. 73. - Issue 5. - pp. 183-186.
262. Демина, Н.М. Текстильный замасливатель на основе эмульсии ЭДСВ-95/ Н.М. Демина, С.В. Артамонова, И.П. Забродина, М.И. Рудич // Химические волокна. - 1997. - № 6. - с. 47-48.
263. Demina, N.M.. Textile oil based on EDSV-95 emulsion/N.M. Demina, S.V. Artamonova, I.P. Zabrodina, M.I. Rudich // Fibre Chemistry. - 1997.- V. 29. - pp. 393-394.
264. Demina, N.M. Current trends in the development of organosilicon coupling agents for fiberglass/ N.M. Demina // Glass and Ceramics.- 1999. -V. 56.- P. 216-219.
265. Трофимов, А.Н. Поверхностная химическая обработка стекловолокон: проблемы и перспективы /А.Н. Трофимов, Н.М. Демина // Химия и рынок.- 1999. -№2 – с.39-42.
266. Демина, Н.М. Выбор олигомерных систем для создания устойчивых водных эмульсий эпоксидных смол/ Н.М. Демина, С.В. Артамонова, Е.А. Высотина //Тезисы докладов конференции «Олигомеры – 97» Казань 1997. - т. 1. - с. 177.
267. Демина, Н.М. Аппреты А-174 и ГВС-9 в растворах, пленках и стеклопластиках Н.М. Демина, Н.К. Викулова, И.А.Сафрыгина и др. // Стекло и керамика. - 1999. - № 12. - с. 9-12.
268. Demina, N.M. A-174 and GVS-9 coupling agents in solutions, films, and fiberglass/ N.M. Demina, N.K. Vikulova, I.A. Safrygina // Glass and Ceramics. - 1999. - V. 56. - pp. 378-381.
269. Демина, Н.М. Состав для обработки минерального волокна/ Н.М. Демина, С.В. Артамонова, И.П. Забродина и др. Патент РФ № 2129103, 20.04.1999,
270. Демина, Н.М. Олигомерные системы на основе аминофункциональных силанов при модификации границы раздела в эпоксидных стеклопластиках Н.М. Демина, Т.А. Высотина, Л.В. Плешков// Тезисы докладов VII Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров «Олигомеры VII». Пермь. - 2000. - с. 177.

271. Демина, Н.М Поверхностная химическая обработка стеклянных волокон/ Н.М. Демина, А.Н. Трофимов// Сборник стеклянне волокно и стеклопластики. История научной школы. Москва. - 2006. - с. 68-71.
272. Демина, Н.М. Водная эмульсия эпоксидной смолы (ЭДСВ-95) – перспективное пленкообразующее для замасливателей/ Н.М. Демина, С.В. Артамонова, М.И. Прохорова, И.П. Забродина.// Химические волокна. - 1997. - № 1. - с. 52-53.
273. Demina, N.M. Aqueous emulsion of epoxy resin (EDSV-95) - A promising film former for oiling agents/ N.M. Demina, S.V. Artamonova, M.I. Prokhorova, I.P.Zabrodina // Fibre Chemistry. - 1997.- V.29. - pp. 65-66.
274. Прохорова, М.И. Состав для обработки стеклянного волокна. ОАО «НПО Стеклопластик» / М.И.Прохорова, К.Д. Титова, Н.М. Демина и др. - Патент РФ № 2044700, 27.09.1995.
275. Демина, Н.М.. Влияние модификации наноматериалами углеродного типа составов для поверхностной обработки непрерывных базальтовых и стеклянных волокон на физико-механические свойства эпоксикомпозитов/ Н.М. Демина, Е.А. Беляева, Т.Е. Шацкая Т.Е. и др.//Тезисы докладов XI Всероссийской научно-практической конференции «Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья». Бийск.- 2012. - с. 124-127.
276. Demina, N.M. Glass fiber materials for electrical insulation purposes (the state and outlook)/ N.M. Demina, N.V. Dobroskokin, V.P. Kotenin, V.J. Stetsenko //Electrical Engineering. - 1995. -№ 1. -с. 35-38.
277. Шеянова, А.И. Использование клеев в составе замасливателя для стеклянного волокна/ А.И. Шеянова, Н.М. Танчук// Тезисы докладов конференции «Клеи, достижения в технологии склеивания». Пенза. - 1991. - с. 54-55.
278. Улуханова, О.Л. Регулирование свойств стеклопластикового композита модификацией поверхности стекловолокна «прямым» замасливателем О.Л. Улуханова, Н.М. Танчук// Тезисы докладов Московской международной конференции по композитам. Москва. -1990. - ч. 1. - с. 130-131.
279. Прохорова, М.И. Применение оксиэтилированных п-изононилфенолов в качестве смачивателя в составе крахмального замасливателя/ М.И. Прохорова, Б.Л. Мясковская, Н.М. Танчук и др.// Сборник научных трудов Всесоюзного совещания «Опыт использования неололов АФ-9п-оксиэтилированных алкилфинолов в народном хозяйстве». Белгород.- 1990.- с. 40-41.
280. Шеянова, А.И. Изучение возможности использования неололов АФ 9-п в качестве эмульгаторов в составах замасливающих композиций для выработки



- стекловолокна/ А.И. Шеянова, Л.Ф. Тарасова, Н.М. Танчук // Сборник научных трудов Всесоюзного совещания «Опыт использования неололов АФ-9п-оксиэтилированных алкилфенолов в народном хозяйстве». Белгород. -1990.- с. 34-35.
281. Демина, Н.М. Армирующие высокопрочные стеклянные и базальтовые волокна для композитов в авиационной промышленности/ Н.М. Демина// Сборник тезисов докладов VIII Международной конференции «Композиты СНГ». - 2018г. – с. 9-10.
282. Демина, Н.М. Технология «sizing fiber» для инновационного развития стеклопластиковых композитов/ Н.М. Демина// Сборник материалов II Международного форума по композитам «Ключевые тренды в композитах: наука и технологии». Научно-практическая секция «Полимерные инновационные материалы: технологии и внедрение». 20-21 ноября 2019 года Москва, МГТУ им. Н.Э.Баумана. – с. 6-9.
283. Artamonova, S. V. New type of domestic film former — a high amylose starch product — in compositions for treatment of glass fibres/ S.V. Artamonova, N.M. Demina // Fibre Chemistry. -1997. - V. 29. - pp. 71-72.
284. Демина, Н.М. Современные армирующие волокнистые материалы для полимерных композитов конструкционного назначения/ Н.М. Демина// Тезисы докладов IX Всероссийской научно-практической конференции «Образовательный, научный и инновационный процессы в нанотехнологиях» 11-12 октября 2018 года.- г. Курск. – с. 42-46.
285. Demina, N. M Current Compositions for Processing High-Strength High-Modulus Continuous Glass Fiber (Review)/ N. M. Demina // Fibre Chemistry. - July 2016. - V. 48 - Issue 2. - pp. 118–124.
286. ГОСТ 6943.10-79 Материалы текстильные стеклянные. Метод определения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве.
287. Демина, Н.М. Исследование процесса аппретирования углеродных волокон/ Н.М. Демина, А.Н. Трофимов, В.Я. Варшавский, Д.И. Кривцов, А.В. Габерлинг // Химические волокна.- 2012.- № 5.- с. 52-54.
288. Абрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. 2-е изд., перераб. и доп./ А.А. Абрамзон - Л.: Химия - 1981.- 304 с.
289. Demina N.M. Finishing of carbon fibres/ N.M. Demina, A.N. Trofimov, V.Y. Varshavskii, et al // Fibre Chemistry. - 2013. - V.44. - pp. 316-318.

290. Демина, Н.М. Состав для обработки минерального волокна.ОАО «НПО Стеклопластик»/ Н.М. Демина, М.И. Прохорова, С.В. Артамонова и др.- Патент РФ № 2106320, 10.03.1998.
291. Логинов, В.И. Обезвоживание и обессоливание нефтей/ В.И. Логинов – М.: Химия. - 1979. – 216 с.
292. Китченер, Д.А. Теория стабильности эмульсий /Д.А.Китченер, П.Р. Массельвайт в кн. Эмульсии под ред. Ф. Шерман. -Ленинградское отделение: Химия.- 1972. - с.75-78.
293. Jensen, R.E. Investigation of waterborne epoxies for E-Glass composites/ Robert E. Jensen dissertation of the requirements for the degree of doctor of philosophy in chemistry.– Blacksburg, Virginia.- 1999.- с. 72-78.
294. Бусел, Д.А. Влияние способа эмульгирования на агрегативную устойчивость водной дисперсии эпоксидного олигомера/ Д.А. Бусел, В.Д. Кошевар // Известия национальной академии наук Беларуси.- 2011.- №1. – с. 21-24.
295. Шинкарева, Е.В. Устойчивость эмульсий импортных аналогов CHS-ЕРОХУ 520 и CHS-ЕРОХУ 530 российских эпоксидных смол. Свойства композиций на их основе/ Е. В. Шинкарева, В.Д. Кошевар, Н.Л. Будейко - Химическая промышленность. – 2013. – т.90. - № 1 - с. 28-40.
296. Семенов А.Н. Способ получения водной эпоксидной дисперсии. ООО НПФ «Рекон»/ А.Н. Семенов, И.А. Старовойтова- Патент РФ 2699100С1, 01.04.2019.
297. Herbert, W. B. Method of forming and sizing glass fibers PPG Industries, Inc. / W.B. Herbert, H.J. Hudson, H.C. Jerry - Patent US 4305742, 15.12.1981.
298. [www.rhodia.com](http://www.rhodia.com)
299. [www.dow.com](http://www.dow.com)
300. Сайт ПАО «Нижнекамскнефтехим» [www.nknh.ru](http://www.nknh.ru)
301. [https://www.chemsrc.com/en/cas/9016-45-9\\_1376362.html](https://www.chemsrc.com/en/cas/9016-45-9_1376362.html)
302. Демина, Н.М. Водные эпоксидные дисперсии – эффективные пленкообразователи для стеклянного волокна. Обзор/ Н.М.Демина, И.Е. Муханова // Клеи. Герметики. Технологии.- 2017.- №7. - с 36-41.
303. Demina, N.M. Use Of Ethoxylated Monoalkylphenols In Glass Fiber Processing Compositions/ N.M.Demina, E.V.Murashko// Slovak international scientific journal. Chemistry. - 2017.- №7-VOL.1. - pp. 17-22.
304. Murashko, E. V. On The Possible Use Of Poloxamers As The Transport System For The "Healing" Of Fiberglass./ E.V.Murashko, N.M.Demina // Scientific journal

- “Fundamentalis scientiam” (lat. “Basic Science”) Madrid Spain. - 2017.- №4 (5). - pp. 17-21.
305. Будкина, О.А. Структурно-функциональные закономерности воздействия амфифильных блок-сополимеров на раковые клетки/ О.А. Будкина Диссертация кандидата наук. – Москва. - 2015. - 135 с.
306. Mortensen, K. Structural studies of aqueous solutions of PEO - PPO - PEO triblock copolymers, their micellar aggregates and mesophases; a small-angle neutron scattering study/ K. Mortensen // J. Physics: Condensed Matter. - 1996. - V.8. - pp. 103-124
307. Nolan, S. L. Light Scattering Study on the Effect of Polymer Composition on the Structural Properties of PEO-PPO-PEO Micelles/ Nolan S. L., Phillips R. J., Cotts P. M., Dungan S. R // J. Colloid. Interface Science. - 1997. - V.191. - № 2. - pp. 291 – 302.
308. Zana, R. Dynamics of micelles of the triblock copolymers poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) in aqueous solution /Zana R., Marques C., Johner A // Adv. Colloid. Interface Science - 2006. - V. 123-126. - pp. 345 – 351.
309. Beezer, A. NMR evidence for a novel phase-transition in aqueous solutions of Pluronic F87 (Poloxamer 237)/ Beezer A. E., Mitchell J. C., Rees N. H., Armstrong J. K. and ed. // J. Chem. Res. Synop. - 1991. - № 9. - pp. 254 – 255.
310. Bahadur P. / Block copolymers – Their microdomain formation (in solid state) and surfactant behaviour (in solution)/ P. Bahadur // Current science. - 2001. - V. 80. -№ 8. - pp. 1002 – 1007.
311. Alexandridis, P. Micellization of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association/ Alexandridis P, Holzwarth J. F., Hatton T. A // Macromolecules. - 1994. - V.27. - № 9. - pp. 2414 -2425.
312. Alexandridis, P. Surface Activity of Poly(ethylene oxide)-block-Poly(propylene oxide)-block-Poly(ethylene oxide) Copolymers /P. Alexandridis, V.Athanassiou, S.Fukuda, T. Hatton. // Langmuir. - 1994. - V. 10. - № 8. - pp. 2604 – 2612.
313. Демина, Н.М. Водные эмульсии эпоксидных смол для обработки стеклянных волокон. Обзор научно-технических источников/ Н.М. Демина, А.Н.Трофимов, И.Е. Муханова //Пластические массы.- 2017. -№№9-10.- с. 43-50.
314. Quality Resins. Aliancys Quality Resins <https://aliancys.com/en/home/>-28.07.2020.
315. Hedden, J. C. Glass fiber sizing compositions, sized glass fibers, and polyolefin composites. PPG Industries Ohio, Inc/ ./C. Hedden.- Patent US 6890650, 10.05.2005.
316. Piccinelli, C. Fibre coated with a sizing composuion. DSM IP Assets/ Piccinelli C., Jansen F., Galli F., Martijn M., Ronald L.1- Patent WO2009112515 A1, 11.03.2009.

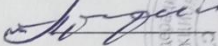
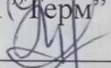
317. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений/ Б.Н.Тарасевич - М.: МГУ им. М.В.Ломоносова. – 2012. - 55с.
318. Варнавская, О.А. Блоксополимер окисей этилена и пропилена на основе этилендиамина в качестве деэмульгатора водонефтяной эмульсии, обладающей защитным эффектом от коррозии и деэмульгатор на его основе./ О.А. Варнавская, Л.К. Хватова, Н.А. Лебедев, В.Н. Хлебников и др.- Патент RU 2 174997, 20.10.2001.
319. Сафрыгина, И.А.. Состав для обработки стекловолокна/ И.А. Сафрыгина, Л.В. Зогица, В.В. Круть В.В., Н.М. Демина и др.- Патент РФ 2031872, 27.03.1995.
320. Yang, Y. Thermal aging of an anhydride-cured epoxy resin / Y. Yang, G. Xian, H. Li, L. Sui // *Polymer Degradation and Stability*. –2015. –V. 118. –pp. 111-119.
321. Lu, Z. Effects of exposure to elevated temperatures and subsequent immersion in water or alkaline solution on the mechanical properties of pultruded BFRP plates / Z. Lu, G. Xian, H.Li // *Composites Part B*. –2015. –V. 77. –pp. 421-430
322. Karger-Kocsis, J. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites / J. Karger-Kocsis, H. Mahmood, A. Pegoretti // *Progress in Materials Science*.–2015 –V. 73. –pp. 1-43.
323. Самойленко, В.В. Совершенствование рецептурно-технологических параметров изготовления намоточных композитов на основе эпоксиангидридных матриц, армированных базальтовыми и стеклянными волокнами. / В.В. Самойленко. Диссертация кандидата наук. - Бийск. - 2018. – 140с.
324. ГОСТ 34261-2017 (ISO 9163:2005). Стекловолокно. Ровинги. Изготовление испытательных образцов и определение прочности на растяжение пропитанных ровингов - М.: Стандартинформ. – 2017.
325. Markova, E.O. Chemical treatment of the surface of glass fibers for the manufacture of hybrid organic-glass fabrics./ E.O. Markova, N.M Demina // *The journal Scientific discussion.Praha, Czech Republic*.- 2019.- V. 1, - No 28 - pp 3-7.
326. Demina, N.M. Chromium complexes for innovative fiberglass reinforced composites/ N. M. Demina, A. N. Trofimov // 18<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on Macromolecular-Metal Complexes (MMC-18) book of abstracts. Russia, Moscow, June 10-13, 2019 - М: Издательство Проспект. – 2019. - с. 39.
327. Демина, Н.М. Инновационная продукция на основе стекловолокна и стеклопластиков/ Н.М. Демина//Тезисы доклада на конференции «Перспективные материалы» в рамках Конгресса «Диверсификация ОПК в интересах нацпроектов. Трансформация производственной базы». Международный военно-технический форум «Армия-2020». - 27 августа 2020 г.

328. Демина, Н.М. Инновационные волокна – «усилители прочности» для полимерных композитов./ Н.М. Демина// Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Серия: Естественные и точные науки. - 2019.- т.13.- №3.- с.42-47.
329. Демина, Н.М. Применение комплексов хрома (III) для оптимизации свойств инновационных стеклопластиков./ Н.М. Демина, А.Н.Трофимов// Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. - 2020.- №4 - с. 90-97.
330. Демина, Н.М. Разработки в области химической обработки стеклянных волокон современная тенденция развития армирующих материалов для ответственных стеклопластиков./Н.М. Демина, К.Э. Разумеев// Химические волокна. - 2022. - № 4. – с. 37-43.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**



ОКП 22 5729 1200

Группа Л-27  
Зарегистрировано в  
ФГУП «Стандартинформ»  
за № 200/01112/05от "22" 07 2009 г."Утверждаю"  
Генеральный директор  
ОАО "НПО Стеклопластик"  
 Трофимов А.Н."10" 06 2009 г.Изменение №-5  
ТУ 6-48-131-95  
"Дисперсия эпоксидная  
марки ЭДСВ-95"Дата введения 2009-07-06.Зав. лаб. №9 филиала  
ОАО "НПО Стеклопластик"  
НПК "Терм"  
 Демина Н.М."08" июня 2009 г.

2009 г.






**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
 В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И БЛАГОПОЛУЧИЯ ЧЕЛОВЕКА**  
 Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты  
 прав потребителей и благополучия человека  
 по Московской области  
(наименование территориального органа)

---

**САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ**  
 № 50.99.03.225.п.005879.07.09 от 07.07.2009

Настоящим санитарно-эпидемиологическим заключением удостоверяется, что продукция:  
**Дисперсия эпоксидная марки ЭДСВ-95**

изготовленная в соответствии  
 ТУ 6-48-131-95 "Дисперсия эпоксидная марки ЭДСВ-95", изм. №1-4

СООТВЕТСТВУЕТ ~~(НЕ СООТВЕТСТВУЕТ)~~ санитарным правилам  
(ненужное зачеркнуть, указать полное наименование государственных санитарно-эпидемиологических правил и нормативов)  
 ГН 2.2.9.1313-03 "Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных  
 веществ в воздухе рабочей зоны".

Организация-изготовитель  
 ОАО НПО "Стеклопластик" Россия  
 Московская обл., Солнечногорский р-н, п. Андреевка, стр. 3А

Получатель санитарно-эпидемиологического заключения  
 ОАО НПО "Стеклопластик" Россия  
 Московская обл., Солнечногорский р-н, п. Андреевка, стр. 3А

Основанием для признания продукции, соответствующей ~~(не соответствующей)~~  
 санитарным правилам, являются (перечислить рассмотренные протоколы исследований, наименование  
 учреждения, проводившего исследования, другие рассмотренные документы):  
 Экспертное заключение ФГУЗ ЦГЭМО №2404-18 от 04.06.2009г.  
 Протокол испытаний АИЛЦ ФГУЗ ЦГЭМО №2862-18 от 03.06.2009г.

№ 2621399




**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ**  
**В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И БЛАГОПОЛУЧИЯ ЧЕЛОВЕКА**  
 Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Московской области

(наименование территориального органа)

**САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

№ 50.99.03.225.Т.004939.07.09      ОТ 06.07.2009 г.

Настоящим санитарно-эпидемиологическим заключением удостоверяется, что требования, установленные в проектной документации (перечислить рассмотренные документы, указать наименование и адрес организации-разработчика):

**ТУ 6-48-131-95 "Дисперсия эпоксидная марки ЭДСВ-95" с изм.№1-5**

**ОАО "НПО Стеклопластик", Московская область, Солнечногорский р-н, п. Андреевка, стр.3А (Российская Федерация)**



**СООТВЕТСТВУЮТ (НЕ СООТВЕТСТВУЮТ)** государственным санитарно-эпидемиологическим правилам и нормативам (ненужное зачеркнуть, указать полное наименование санитарных правил)

СП 2.2.2.1327-03 "Гигиенические требования к организации технологических процессов, производственному оборудованию и рабочему инструменту", ГН 2.2.5.1313-03 "Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны", ГН 2.1.6.1338-03 "Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест", СанПиН 2.1.6.1032-01 "Гигиенические требования к обеспечению качества атмосферного воздуха населенных мест", СанПиН 2.1.7.1322-03 "Гигиенические требования к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления", СП 1.1.1058-01 "Организация и проведение производственного контроля за соблюдением СП и выполнением санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий", СП 1.2.2353-08 "Канцерогенные факторы и основные требования к профилактике канцерогенной опасности", СП 1.1.1.2193-07

Основанием для признания представленных документов соответствующими (не соответствующими) государственным санитарно-эпидемиологическим правилам и нормативам являются (перечислить рассмотренные документы):

**Экспертное заключение ФГУЗ "Центр гигиены и эпидемиологии в Московской области" №2839-6 от 05.09.2009 г.**



Главный государственный санитарный врач  
 (заместитель главного государственного санитарного врача)


  
**Гавриленко О.Л.**

**А.Н.КАРРА**

**№0845721**

Формат А4. Бланк. Срок хранения 5 лет.

© ЗАО «Первый печатный двор», г. Москва, 2009 г., уровень - В

НПК «ТЕРМ»

Утверждаю  
Директор филиала НПК «ТЕРМ»  
  
Трофимов А. Н.  
«21» \_\_\_\_\_ 2000г



ПОСТОЯННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ

РЕГЛАМЕНТ № 24

на приготовление замасливателя № 4с

2000 г.



« УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

ООО «Каменный век»

Камионский В.Л.

2023 г.

### Отзыв

При производстве непрерывных базальтовых волокон и материалов на их основе на нашем заводе внедрены замасливатели на основе водной эпоксидной дисперсии ЭДСВ-95 ТУ 6-48-131-95 производства АО «НПО Стеклопластик». Составы позволяют производить качественные базальтовые ровинги предназначенные для армирования эпоксидных композитов.

Научно-техническая деятельность Деминой Натальи Михайловны по совершенствованию коммерческих замасливателей для производства высокотехнологичных базальтовых волокнистых материалов и разработке новых композиций актуальна и востребована.

Директор по качеству:  Мишурова М.В.

